

УДК 54.027; 544.542; 544.582.3

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ГАЗОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ ТРИТИЯ: КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

А.Б. Сазонов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Одной из актуальных проблем эксплуатации крупных термоядерных энергетических установок является проблема органически связанного трития (ОСТ), образующегося в техногенных средах в результате радиационно-индуцированных реакций. Для её решения необходимо иметь по возможности наиболее полную картину эволюции химических форм трития. Последнее подразумевает знание их кинетики и механизмов. Настоящая работа посвящена газофазным реакциям трития в виде молекулярного водорода и воды, происходящим при смешивании его с другими газами. Проведён обзор литературы разных лет, установлено, что имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные носят ограниченный характер. На ряде примеров ($T_2 + H_2$ (D_2), N_2 , CH_4 и C_2H_6) продемонстрировано, что использование методов квантовой химии в сочетании с теорией абсолютных скоростей реакций приводит к корректным оценкам скорости превращений и выхода продуктов. Сделан вывод о возможности и целесообразности дальнейшей работы по формированию базы данных по кинетике реакций трития, инициированных его распадом, с использованием теоретических расчётов и экспериментальных данных радиационной химии.

Ключевые слова: тритий, радиационно-индуцированные реакции, меченые соединения, изотопный обмен, радиолиз, органически связанный тритий (ОСТ).

RADIATION-INDUCED GAS-PHASE REACTIONS OF TRITIUM: KINETICS AND MECHANISMS

A.B. Sazonov

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

One of the actual problems of operating large thermonuclear power installations is the problem of organically bound tritium (OBT) formed in technical media as a result of the radiation-induced reactions. To solve the problem it is necessary to have the maximally fullest picture of evolution of chemical forms of tritium; the last means our knowledge of kinetics and mechanisms of corresponding chemical transformations. The present work concerns gas-phase reactions of tritium in the forms of molecular hydrogen and water occurring when they are mixed with other gases. The review of the literature of different years is presented; it is found that experimental data available to the present moment have a limited character. On a number of examples ($T_2 + H_2$ (D_2), N_2 , CH_4 and C_2H_6) it is shown that the use of methods of quantum chemistry in a combination with the theory of absolute reaction rates results in correct estimations of transformation rates and products yields. The conclusion is drawn on possibility and expediency of the further work on formation of database on kinetics of tritium reactions, initiated by its decay, with the use of theoretical calculations and experimental data of radiation chemistry.

Key words: tritium, radiation-induced reactions, labeled compounds, isotope exchange, radiolysis, organically bound tritium (OBT).

ВВЕДЕНИЕ

Развитие ядерной и термоядерной энергетики связано с необходимостью решения проблемы глобального загрязнения биосферы радионуклидами, образующимися в реакторе при делении или получаемыми путём активации мишеней в потоке нейтронов. Одним из таких радионуклидов является тритий, использующийся в качестве топлива при термоядерном синтезе. Оперировать одновременно с наибольшими количествами трития (до 10^8 Ки/год) планируется при введении в действие международного термоядерного реактора ИТЭР. Повышенная опасность трития, отнесённого к группе генетически значимых радионуклидов, обусловлена тем, что, являясь изотопом водорода, он способен обмениваться с водородом воды и других соединений, входящих в состав живого организма, в частности, может быть усвоен молекулами ДНК [1].

Поступающий в организм человека тритий существует в нём в виде двух химических форм: свободной тритийсодержащей воды (НТО) и органически связанного трития (ОСТ) [2]. При одинаковом количестве трития ОСТ представляет более серьёзную угрозу для организма человека, чем НТО, по двум основным причинам. Во-первых, ОСТ с большей вероятностью войдёт в состав ДНК, чем лабильный (т.е. связанный с атомами элементов V или VI группы) тритий, поступающий в организм с молекулами воды. Поскольку β -частицы трития имеют малый пробег в тканях организма (несколько мкм), разница в повреждениях, нанесённых тритием, который содержится в ядре клетки, и тем, который находится в ци-

топлазме, будет велика. Во-вторых, разная скорость выведения. Эффективный период полувыведения трития из свободной воды организма составляет около 10 сут. ОСТ выделяется с двумя периодами полувыведения: 30 и 450 сут. Очевидно, что в последнем случае доза облучения будет в десятки раз выше.

Как известно, к образованию ОСТ из НТО, попадающей в окружающую среду с выбросами предприятий, приводит её усвоение растениями и микроорганизмами [3]. Однако органические соединения, в которых атом трития связан с атомом углерода, способны образовываться уже на стадии операций с тритием и его соединениями, особенно в тех звеньях технологических цепочек, где концентрация трития высока. Далее эти соединения вместе с воздухом и водой могут поступать в организм человека (через кожу, легкие, желудочно-кишечный тракт), создавая повышенный риск для работающего персонала и населения, проживающего вблизи объектов, где ведутся работы с тритием.

Загрязнение органических соединений тритием в техногенных средах происходит, главным образом, в результате их контакта с тритийсодержащими смесями изотопов водорода (T_2 , НТ и ДТ) или с тритийсодержащей водой. При этом имеют место изотопный обмен с образованием, как правило, лабильного трития, радиационно-индуцированный изотопный обмен, а также радиолитический распад основных соединений, приводящий к образованию побочных продуктов (примесей в основном веществе), в которых водород замещён на тритий. Высокая удельная активность трития в сочетании с малым пробегом β -частиц приводит к тому, что по мощности дозы, поглощённой в среде, содержащей радионуклид, он стоит наравне с ^{239}Pu . В связи с этим радиолитическая составляющая во всех процессах с участием трития не является пренебрежимо малой.

Следует также учитывать, что в реальных системах с газообразным тритием в том или ином количестве присутствует воздух, являющийся источником кислорода, азота, а также углерода в форме CO_2 . Следовательно, органические тритийсодержащие молекулы способны образоваться уже на стадии контакта T_2 с воздухом. Поэтому неудивительно, что в газовых выбросах предприятий, где проводятся работы с тритием и его соединениями, и в воздухе хранилищ тритиевых отходов обнаруживается ОСТ в виде формальдегида [4] и летучих органических кислот (муравьиной, уксусной и т.п.) [5].

Для решения проблемы техногенного ОСТ необходимо иметь по возможности наиболее полную картину эволюции химических форм трития как радиоизотопа водорода в техногенных средах. При этом следует отметить, что получить какие-либо количественные оценки здесь возможно лишь при условии знания кинетики и механизмов радиационно-индуцированных реакций трития. В связи с этим первоочередными задачами становятся формирование базы данных по кинетике реакций трития, инициированных его распадом и в итоге приводящих к образованию ОСТ, и создание математической модели для описания временной эволюции техногенных тритийсодержащих сред. Настоящая работа, носящая, в основном, обзорный характер, посвящена кинетике газофазных реакций трития, изначально находившегося в химических формах молекулярного водорода и воды, происходящих при смешивании его с другими газами.

ПЕРВИЧНЫЕ РЕАКЦИОННО-СПОСОБНЫЕ ЧАСТИЦЫ

Тритий (Т) — β -радиоактивный изотоп водорода с периодом полураспада 12,3 года, что соответствует скорости распада примерно 5,5% в год. Распад происходит до стабильного ^3He с испусканием антинейтрино и электрона (β -частицы). Максимальная энергия β -частиц E_β равна 18,6 кэВ, средняя — около 5,6 кэВ. Как правило, радиоактивный β^- -распад трития инициирует химические превращения в той молекуле, где он имел место.

Существует несколько источников химического возбуждения молекулы вследствие β^- -распада: 1) увеличение атомного номера элемента и связанный с этим положительный заряд образующегося дочернего иона; 2) приобретение дополнительной кинетической энергии ядра отдачи — следствие закона сохранения импульса; 3) нестационарное состояние электронной подсистемы — следствие «мгновенного» изменения заряда ядра; 4) искажённая геометрия дочернего иона и связанная с этим энергия дисторсии. Обычно все эти эффекты приводят не только к разрыву связи между дочерним атомом и остатком молекулы, но и к вторичным молекулярным процессам, например, многократной ионизации, электронному и колебательному возбуждению и т.п. [6].

Непосредственным и наиболее заметным следствием β -распада является изменение атомного номера элемента, определяющее способность или неспособность дочернего атома сохранять старые химические связи и образовывать новые. Если радиоактивный атом первоначально был химически связан с другими атомами, изменения его атомного номера часто уже достаточно для разрыва межатомных связей. В частности, это наблюдается при распаде трития, так как дочерним атомом является атом инертного газа — гелия. Важную роль при разрыве химических связей играет и другой эффект — образование положительного иона. Так, например, если атом трития до распада был связан с электрически нейтральным органическим радикалом R, β^- -распад приводит к появлению катионов $R-{}^3\text{He}^+$, последние в подавляющем большинстве случаев (известное исключение — ацетилен) распадаются на нейтральный атом гелия и возбуждённый карбокатион R^+ . Такой механизм образования реакционно-способных частиц называют нуклеогенным.

Как можно видеть, атомно-молекулярные процессы в первичных нуклеогенных частицах будут определяться, главным образом, свойствами атома, первоначально связанного с атомом трития. Например, ион ${}^3\text{He}-\text{H}^+$, если он образовался в основном электронном состоянии в результате распада трития в молекуле НТ, будет вести себя как стабильная, недиссоциирующая частица, поскольку межатомное взаимодействие в данном случае сводится к притяжению (энергия связи $\text{He}-\text{H}^+$ равна 1,85 эВ). И, наоборот, при образовании иона $(\text{CH}_3-{}^3\text{He})^+$ из-за отталкивающего характера взаимодействия между атомами гелия и углерода связь $\text{C}-\text{He}$ будет существовать лишь в течение времени, сравнимого с периодом соответствующего колебания.

Судьба нуклеогенных частиц, образовавшихся в результате распада, зависит также от степени их колебательного и электронного возбуждения. Для начала рассмотрим распад свободного атома трития. В данном случае существуют два источника возбуждения: 1) передача импульса дочернему иону ${}^3\text{He}^+$ при испускании электрона и антинейтрино и 2) «встряхивание» электронной оболочки при мгновенном увеличении заряда ядра. Вклад прочих процессов, приводящих к возбуждению (каскадное испускание характеристического рентгеновского излучения, внутренняя конверсия тормозного излучения, захват β -частицы на электронную оболочку дочернего иона и т.п.), при распаде трития не столь существен.

Энергетический спектр дочерних ионов ${}^3\text{He}^+$, как спектр β -частиц, непрерывен. Максимальная энергия отдачи ${}^3\text{He}^+$ определяется следующим выражением:

$$T_{\text{He макс}} = \frac{E_{\beta} (E_{\beta} + 2m_e c^2)}{2M_{\text{He}} c^2}, \quad (1)$$

где m_e — масса электрона; M_{He} — масса ${}^3\text{He}$. Она составляет примерно 3,6 эВ. Средняя энергия отдачи — около 1 эВ, что ниже большинства значений энергии химической связи (2—6 эВ).

В случае, когда атом трития химически связан с другими атомами в составе молекулы, для разрыва связи оказывается доступна лишь часть энергии отдачи. Оставшаяся часть отдачи тратится на поступательное и вращательное движение дочернего иона как целого. Максимальная доступная для разрыва связи энергия

$$E_{\text{макс}} = T_{\text{He макс}} \frac{M_{\text{R}}}{M_{\text{He}} + M_{\text{R}}}, \quad (2)$$

где M_{R} — масса остатка молекулы. Выражение (2) точно выполняется для двухатомных молекул, однако в первом приближении может использоваться и для многоатомных.

Как следует из выражений (1) и (2), энергии отдачи оказывается недостаточно для разрыва связи в ионе ${}^3\text{He}-\text{H}^+$, так как $E_{\text{макс}} = 1,8 \text{ эВ} < 1,85 \text{ эВ}$. Однако для других, более тяжелых молекул $E_{\text{макс}}$ увеличивается вплоть до 3,6 эВ. В случае тритированного ацетилена (энергия связи $\text{He}-\text{R}^+$ равна 1 эВ) примерно в половине случаев наблюдается диссоциация образующихся нуклеогенных ионов ${}^3\text{He}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}^+$. Для молекул ещё более сложного строения статистическое рассмотрение приводит к следующему правилу: вероятность локализации энергии на «нужной» химической связи уменьшается с ростом числа атомов и химических связей, вследствие чего вероятность удержания дочернего атома увеличивается. Однако для углеводородов, не принадлежащих к ацетиленовому ряду, удержание отсутствует благодаря отталкивающему характеру взаимодействия $\text{C}-\text{He}$.

Помимо эффекта отдачи, дополнительное электронное возбуждение или ионизация нуклеогенных частиц может иметь место из-за неадиабатической природы радиоактивного распада. Мгновенное изменение заряда ядра вследствие испускания им β -частицы возмущает электронные оболочки атома («встряхивание» электронов). Образовавшаяся β -частица покидает пределы атома в течение $<10^{-16}$ с, т.е. настолько быстро, что электронная оболочка не успевает адиабатически перестроиться под кулоновское поле нового ядра с большим, нежели ранее, зарядом. Вследствие этого часть энергии распада, которая в гипотетическом случае адиабатического перехода была бы унесена β -частицей, становится энергией электронного возбуждения иона ${}^3\text{He}^+$.

Рассматривая эффект «встряхивания» с чисто химической точки зрения, можно сказать, что орбитали $1s$ атома Т и иона ${}^3\text{He}^+$ не перекрываются полностью. Следовательно, в результате мгновенного изменения атомного номера электрон имеет ненулевую вероятность оказаться в состоянии ином, нежели основное состояние $1s$, т.е. образуется возбуждённый нуклеогенный ион. Вероятность образования иона ${}^3\text{He}^+$ в состоянии (n, l) равна квадрату интеграла перекрывания соответствующих волновых функций:

$$P_{n,l} = \left| \int \Psi_{n,l}^* \Psi_{1s} dv \right|^2, \quad (3)$$

где Ψ_{1s} — волновая функция $1s$ -состояния электрона в атоме трития; $\Psi_{n,l}$ — волновая функция электрона в ионе ${}^3\text{He}^+$; n и l — главное и орбитальное квантовые числа; dv — элемент объёма. Сумма вероятностей переходов во все связанные состояния сходится к некоторому пределу P_Σ . Величина $1 - P_\Sigma$ даёт вероятность попадания электрона в энергетический континуум, т.е. образования иона ${}^3\text{He}^{2+}$. В случае изолированных атомов трития около 70% распадов приводят к образованию иона ${}^3\text{He}^+$ в основном состоянии и около 25% к образованию первого возбуждённого состояния (40,5 эВ), 2,5% распадов дают остальные возбуждённые состояния, а ещё 2,5% — ионы ${}^3\text{He}^{2+}$. Вычисления по формуле (3) и эксперимент дают хорошо согласующиеся друг с другом результаты.

Дополнительным источником возбуждения служит образование нуклеогенных ионов, имеющих «неправильную» геометрию, оставляемую в наследство электрически нейтральным предшественником. Для примера рассмотрим распад трития, входившего в состав молекулы метана (тетраэдрическая равновесная геометрия). После распада трития и диссоциации первичного нуклеогенного иона образуется метил-катион CH_3^+ (плоская равновесная геометрия). Несмотря на то, что некоторая доля энергии уносится атомом гелия, релаксация тетраэдрической структуры к плоской приводит к переходу оставшейся энергии деформации (в случае метана это около 0,3 эВ, в случае этилена 0,5 эВ) в энергию колебаний и вращений. Колебательное возбуждение нуклеогенных ионов может сниматься при их столкновениях с химически инертными молекулами, в некоторых случаях, представляющих наибольший интерес, взаимодействие при столкновениях может приводить и к химическим реакциям [7].

Таким образом, нуклеогенные частицы, образующиеся при распаде трития в составе молекул, обладают химической активностью. Если материнская молекула первоначально содержала более одного атома трития (например, T_2 , CT_4 или T_2O), то атомы трития, остающиеся в составе нуклеогенных частиц, вовлекаются в химические реакции. В случае приведённых примеров полностью тритированных метана и воды первичными реакционно-способными частицами будут CH_3^+ и OT^+ соответственно. Отдельно следует рассмотреть распад трития в составе T_2 . Как было показано, в этом случае образуется недиссоциирующий ${}^3\text{HeT}^+$. Средство атома гелия к протону (тритону) — самое низкое среди всех других атомов и молекул, поэтому его столкновения с молекулами приводят к образованию тритированных органических ионов: водорода, метана, воды и т.д. (рис. 1).

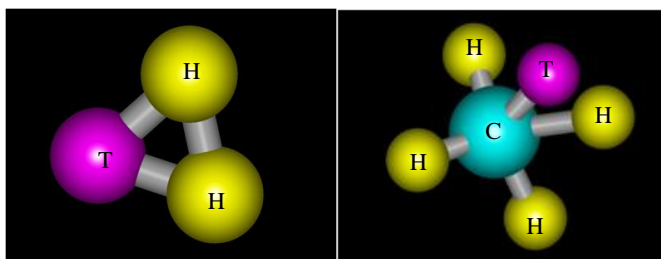


Рис. 1. Структура тритированных органических ионов водорода и метана

Вторым источником появления реакционно-способных частиц в тритийсодержащих средах являются испускаемые при распаде β -частицы. Взаимодействие их с веществом приводит к образованию электрон-ионных пар, а также возбуждённых молекул, и даёт начало процессам, получившим название радиолитических. Воздействие ионизирующего излучения на вещество, материал, химическую систему принято называть облучением, а химиче-

ские эффекты, вызываемые облучением, — радиационно-химическими эффектами. Мерой этих эффектов служит радиационно-химический выход G . Обычно его определяют как число изменившихся (возникших, распавшихся, перестроившихся) частиц (молекул, ионов, радикалов) на 100 эВ поглощённой энергии.

Радиационно-химический эффект для каждой системы зависит от большого числа факторов — концентрации компонентов системы, температуры, массопереноса и др., которые меняются со временем, поэтому в общем случае радиационно-химический выход будет функцией поглощённой дозы D . Различают начальный и текущий выходы. Под начальным понимают выход, экстраполированный к нулевой дозе. Текущий выход — это выход при данной дозе, который определяют дифференцированием выражения, описывающего зависимость $G = f(D)$.

При действии ионизирующего излучения на вещество начальный выход промежуточных продуктов радиолиза (электронов, ионов, возбуждённых молекул) чаще всего имеет значение порядка 10 мол./100 эВ. Промежуточные реакционно-способные частицы (ионы, электроны, возбуждённые молекулы) либо взаимодействуют между собой, либо распадаются, либо реагируют с исходным веществом или находящимися в нём примесями, так что возможны три основные ситуации:

1) Промежуточные продукты в основном взаимодействуют между собой, регенерируя исходное вещество. Тогда наблюдаемый выход превращения исходного вещества будет мал по сравнению с выходом промежуточных продуктов;

2) Промежуточные продукты, взаимодействуя между собой или распадаясь, дают стабильные продукты радиолиза, отличные от исходного вещества. В таком случае выход превращения облучаемого вещества будет порядка выхода промежуточных продуктов. То же самое будет, если промежуточные продукты реагируют с присутствующими в веществе примесями;

3) Промежуточные продукты способны вести цепную реакцию превращения исходного вещества или растворённого соединения. В этих условиях выходы конечных продуктов будут существенно превышать выходы промежуточных продуктов.

Весь ход радиолиза от начального момента воздействия ионизирующего излучения на вещество до окончания процесса образования стабильных продуктов принято делить на три последовательные стадии. Первая стадия — взаимодействие ионизирующего излучения с веществом и образование промежуточных продуктов первого поколения (электронов и ионов в треках). Её обычно называют физической стадией радиолиза. Вторая стадия — процессы, протекающие за время существования треков заряженных частиц. Эту стадию обычно называют физико-химической, или негетерогенной. Третья стадия — процессы, протекающие в объёме системы после «размывания» трековых структур в результате диффузии. Её принято называть химической, или гетерогенной [8].

При небольшой концентрации трития радиолитические процессы затрагивают, главным образом, молекулы второго реагента (субстрата), приводя к накоплению продуктов радиолиза, не содержащих тритий. Расчёт, основанный на использовании данных о радиационно-химическом выходе и оценке дозы, получаемой системой, показывает, что скорость образования тритированных продуктов радиолиза в алканах является пренебрежимо малой при удельной активности менее 0,5 МКи/моль. Данное заключение было подтверждено и экспериментально [9]. Таким образом, при малой концентрации трития действие его на субстрат сводится к реакциям активной нуклеогенной формы, образующейся в результате распада. Вероятность взаимодействия продуктов радиолиза с тритийсодержащими частицами пропорциональна их концентрации, и, таким образом, вклад радиолитических процессов в реакции с участием трития пропорционален квадрату его концентрации. В то же время вклад нуклеогенных процессов прямо пропорционален концентрации трития. Как показывают оценки, оба процесса вносят одинаковый вклад в образование тритийсодержащих продуктов реакции при концентрации трития около 100 Ки/моль (рис. 2). При ещё

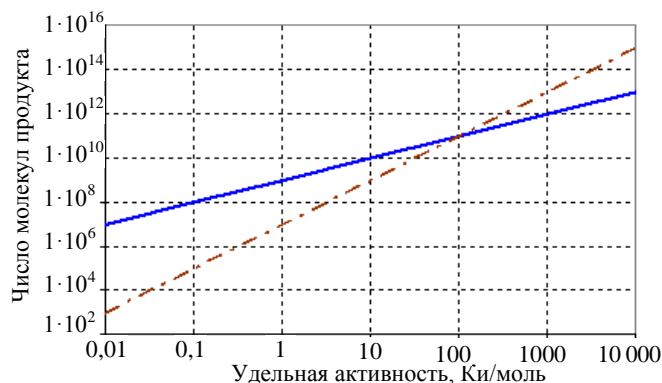


Рис. 2. Соотношение вклада нуклеогенных и радиолитических процессов в реакции $\text{AH}_2 + \text{AT}_2 \rightarrow \text{ANT}$: — нуклеогенный вклад; - - - радиолитический вклад

более высоких концентрациях трития радиолитиз начинает играть основную роль. Отметим, что сами по себе радиолитические процессы не являются специфическими для трития, так как имеют место и при внешнем облучении системы.

Далее подробно рассмотрим наиболее важные с практической точки зрения процессы, происходящие в газовой фазе и инициированные радиоактивным распадом трития в техногенных средах. Их перечень представлен в табл. 1. Исключение сделано для процесса авторадииолиза тритийсодержащей воды. Химические превращения в воде под действием излучения трития могут рассматриваться как частный случай радиолитиза воды вообще. Последнему посвящены многочисленные оригинальные статьи, обзоры и монографии [10].

Т а б л и ц а 1. Химические превращения в газовой фазе, инициированные распадом трития

Реагент	Химическая форма трития	
	HT, T ₂	HTO, T ₂ O
H ₂ , D ₂	Радиационно-индуцированный изотопный обмен	Радиолитиз воды, радиационно-индуцированный изотопный обмен*
O ₂	Радиационное автоокисление	Радиолитиз воды, образование перекиси водорода
N ₂	Образование аммиака	Не исследовались
CO	Окисление CO, образование воды и органических соединений	Окисление CO, образование органических соединений
CO ₂	Образование CO, воды и органических соединений	Не исследовались
RH (R — органический радикал)	Радиационно-индуцированный изотопный обмен, образование новых органических соединений (крекинг, полимеризация)	Не исследовались

* То же в системе H₂O—HT (T₂).

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН В ВОДОРОДЕ

Индукцированный излучением трития изотопный обмен в молекулярном водороде играет важную роль при разделении тритийсодержащих смесей методами низкотемпературной ректификации и сорбции, влияя на эффективность разделительного процесса. Исследования радиационно-индуцированного изотопного обмена в водороде начались ещё в середине XX века [11]. Довольно скоро были установлены основные особенности этой реакции: ион-молекулярный механизм, в котором основную роль играют положительно заряженные кластеры с нечётным числом атомов (рис. 3), цепной характер процесса и, как следствие, высокая чувствительность к примесям [12]. Последнее обстоятельство привело к тому, что значения радиационно-химического выхода, константы скорости или длины цепи долгое время оставались определёнными весьма неточно. Например, в работе [13] максимальный выход реакции радиационно-индуцированного H—D-обмена при атмосферном давлении составил $1,3 \cdot 10^8$ молекул HD на пару ионов (использовалось мягкое рентгеновское излучение, H₂ и D₂ очищались пропусканием через палладиевый фильтр). В.Л. Тальрозе с сотрудниками получили в аналогичных условиях выход $4 \cdot 10^{10}$ [14].

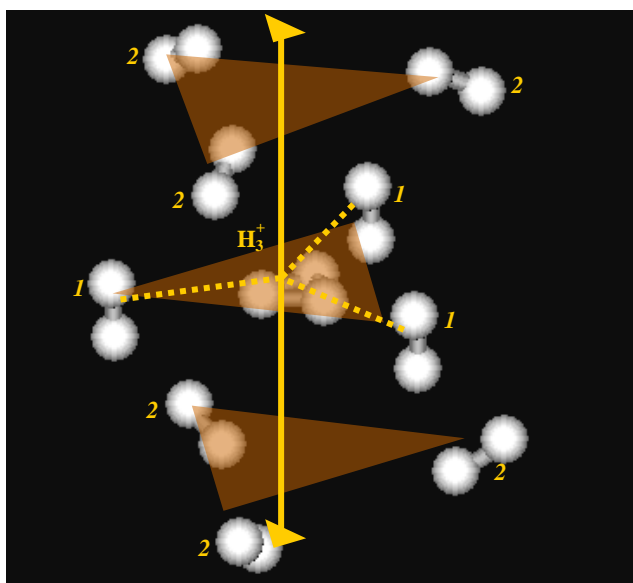
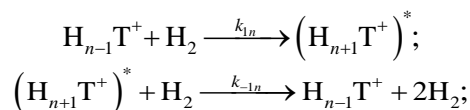
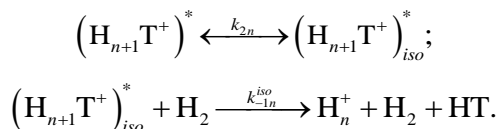


Рис. 3. Структура ионных кластеров водорода: H₃⁺, — ядро кластера; 1, 2 — молекулы первой и второй координационной сферы соответственно

Известны попытки теоретических расчётов скорости установления равновесия в смеси изотопов водорода, содержащих тритий [15, 16]. Согласно [16] механизм изотопного обмена включает следующие элементарные реакции: ассоциацию, вызванную столкновением диссоциацию и изомеризацию ионных кластеров H₅⁺, H₇⁺ и т.д.:





Образование ионных кластеров — общее следствие как нуклеогенных, так и радиолитических процессов. В первом случае промежуточной частицей является ион HeH^+ , во втором — H_2^+ . Взаимодействие того и другого с молекулой водорода приводит к отщеплению нейтрального атома (гелия и водорода соответственно) и образованию H_3^+ . Во втором случае образующийся свободный радикал (атом водорода) также является активной частицей и может принимать участие в изотопном обмене, однако свободнорадикальному процессу, по сравнению с ионным, присуща довольно малая скорость.

Экзотермическая реакция присоединения молекулы водорода к кластеру размером $n = 3, 5, 7$ и т.д. приводит к образованию кластера размером $n + 2$ в возбуждённом состоянии (здесь и далее возбуждённые состояния отмечаются звездочкой). Возбуждение в данном случае носит, главным образом, колебательный характер. Результатом термически нейтральной (если не принимать во внимание очень малую разницу в энергии колебаний) реакции изомеризации является обмен изотопами между ядром кластера H_3^+ и молекулой из первой координационной сферы.

С использованием принципа квазистационарных концентраций константа скорости изотопного обмена псевдопервого порядка (с^{-1}) может быть выражена следующим образом:

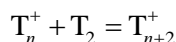
$$k^I = x_+ \sum_{n=3,5,7,\dots}^{\infty} x_n \frac{k_{1n}k_{2n}[\text{H}_2]}{k_{1n}[\text{H}_2] + r_n k_{2n}}, \quad (4)$$

где x_n — мольная доля кластеров данного размера при заданных температуре и давлении; x_+ — суммарная концентрация положительно заряженных кластеров; $r_n = (n - 1)/2$. Полагая, что рекомбинация ион-электронных пар в газе (идеальном) происходит уже после термализации электронов, можно найти, что

$$x_+ = \frac{(m_e kT)^{3/4}}{\hbar} \sqrt{\frac{\lambda G x_T}{P}}, \quad (5)$$

где λ — постоянная распада трития; G — выход ионных пар в водороде на один распад ($G \approx 155$ [14]); x_T — атомная доля трития в смеси изотопов водорода; T и P — абсолютная температура и давление соответственно.

Мольные доли x_n положительно заряженных кластеров определяются из условий термодинамического равновесия, сохранения заряда и материального баланса. В работе [16] константы равновесия реакции



определялись на основании квантово-химических расчётов, проведённых в рамках метода самосогласованного поля (SCF RHF), а также с поправкой на корреляцию в движении электронов во втором порядке теории возмущений (MP2). На рис. 4 представлен график, иллюстрирующий изменение концентрации различных ионных кластеров с изменением температуры при постоянном давлении 0,5 атм.

Для расчёта констант скорости k_1 авторы работы [16] воспользовались известным из теории ион-молекулярных реакций соотношением, следующим из теории Ланжевена:

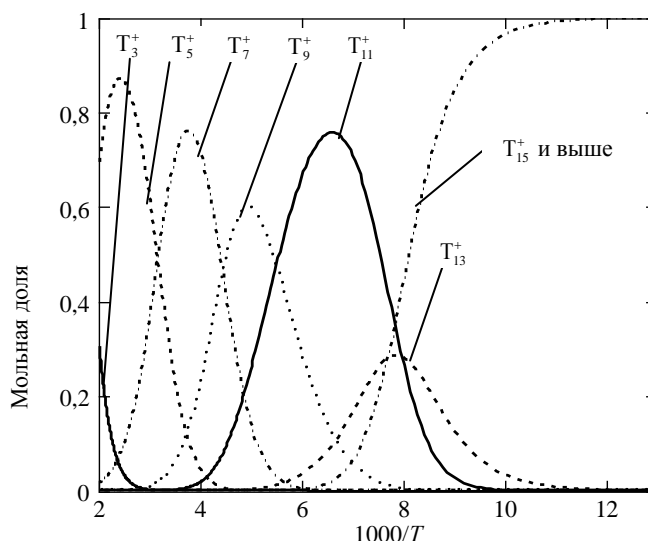


Рис. 4. Зависимость мольной доли ионных кластеров трития от температуры

$$k_{1n} = \frac{e}{\epsilon_0} \sqrt{\frac{\alpha}{8\mu_{n+2}}}, \quad (6)$$

в котором α — поляризуемость молекулы H_2 ($8,9 \cdot 10^{-41} \text{ Ф} \cdot \text{м}^2$ [17]); μ_{n+2} — приведённая масса взаимодействующих частиц (кластера размером n и двухатомной молекулы); e и ϵ_0 — заряд электрона и диэлектрическая постоянная соответственно. Что касается константы скорости мономолекулярного превращения k_2 , то для неё применима формула, следующая из теории активированного комплекса [18]:

$$k_{2n} = L_{n+2}^\ddagger \frac{kT}{2\pi\hbar} \frac{Q_{n+2}^\ddagger}{Q_{n+2}} \exp\left(\frac{E_{n+2} - E_{n+2}^\ddagger}{kT}\right), \quad (7)$$

в которой L_n^\ddagger — число эквивалентных путей превращения (1 для H_5^+ , 2 для H_7^+ и 3 для всех остальных); Q_n^\ddagger — сумма по состояниям активированного комплекса; E_n^\ddagger — энергия комплекса, включая энергию нулевых колебаний $E_n^{0\ddagger}$.

Квантово-химическими методами SCF RHF и MP2 также рассчитаны характеристики переходных состояний, определяющих пути изомеризации изотопно-замещённых кластеров. С целью получения нижней оценки скорости изотопного обмена расчёты проводили только для полностью тритированных кластеров T_n^+ . На основании результатов расчётов из соотношений (4)—(7) были определены зависимости скорости изотопного обмена в рассматриваемой системе от температуры, давления и концентрации трития.

Высота потенциального барьера изомеризации для T_5^+ , T_7^+ и T_9^+ , рассчитанная двумя методами, оказывается меньше, чем энергия образования кластера. Это означает, что при столкновении иона с молекулой происходит статистическое перемешивание изотопов между ядром T_3^+ и молекулами первой координационной сферы и реакция идёт с константой $k^1 = k_{1n}[H_2]/r_n$, слабо зависящей от температуры. Для более тяжёлых кластеров соударения, приводящие к обмену, должны быть термически активированными. Поиск переходных состояний кластеров T_{17}^+ и выше осложняется большим количеством атомов и, следовательно, сложностью и трудоёмкостью расчёта. Однако при переходе от T_9^+ к T_{15}^+ высота потенциального барьера остаётся практически постоянной, т.е. молекулы второй (а также третьей и т.д.) координационной сферы не препятствуют изомеризации. В связи с этим можно считать, что реакционная способность всех кластеров выше T_9^+ одинакова.

Метод Хартри—Фока (SCF RHF) предсказывает завышенную по сравнению с экспериментальной энергию активации обмена: в интервале 200—77 К константа скорости уменьшается на восемь порядков. Метод

MP2 более адекватно воспроизводит рельеф поверхности потенциальной энергии и даёт совпадающий с экспериментальным результат — уменьшение константы скорости на 3,5 порядка. Поскольку согласно как предлагаемой модели, так и экспериментальным данным при $T \approx 300 \text{ К}$ уже реализуется ланжевеновский предел скорости, абсолютные значения константы скорости в рассматриваемом интервале температур также совпадают [19].

Таким образом, реакционная способность кластеров в реакции изотопного обмена различна: обмен в H_5^+ , H_7^+ и H_9^+ идёт без термической активации, тогда как для более тяжёлых кластеров энергия активации составляет $\sim 10 \text{ кДж/моль}$. Характерное время обмена в химически чистом T_2 , содержащем примеси других изотопов водорода, при 0,5 атм. и $T > 200 \text{ К}$ составляет несколько секунд, а при 77 К около 10 ч (рис. 5).

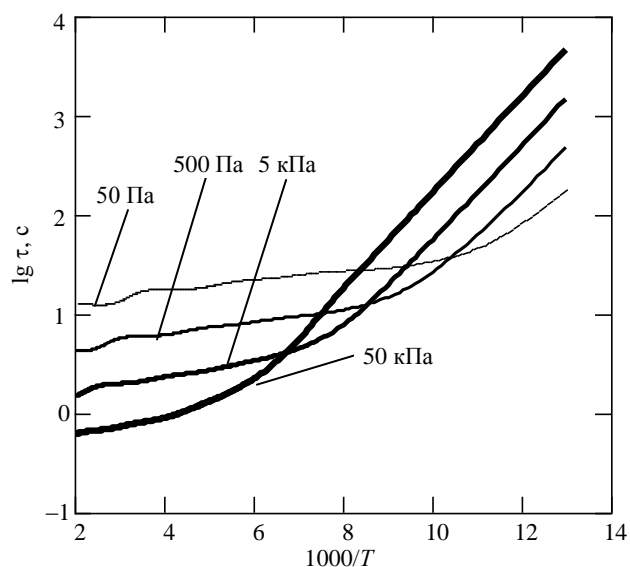


Рис. 5. Зависимость характерного времени установления изотопного равновесия от температуры

Так как в обмене принимают участие все существующие в данных условиях кластеры, его скорость сложным образом зависит от давления. При высоких температурах порядок реакции по давлению равен 1,5, а при низких 0,5. Скорость обмена пропорциональна концентрации Т в степени 1/2.

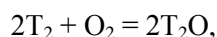
РАДИАЦИОННОЕ АВТООКИСЛЕНИЕ Т₂

Реакция окисления трития при его смешении с кислородом представляет интерес, в первую очередь, с точки зрения безопасности операций с тритием и прогнозирования аварийных ситуаций. Знание скорости этой реакции важно как минимум по двум причинам. Первая — изменение химической формы и, как следствие, изменение поведения трития в технологических цепочках. Вторая — намного более высокая радиобиологическая опасность тритийсодержащей воды по сравнению с молекулярным тритием.

Кинетика автоокисления трития интенсивно изучалась как экспериментально, так и теоретически. Тем не менее данные экспериментальных работ носят фрагментарный характер и довольно плохо согласуются между собой. Так, в работе [20] найдено, что в смесях трития и водорода (протия) с кислородом (содержание последнего варьировалось в эксперименте от 23 до 79%) при 25 °С скорость реакции в начальный момент времени R_0 не зависит от концентрации кислорода и описывается уравнением

$$R_0 = k_1 C_T (1 + 0,3m_H), \quad (8)$$

где C_T — концентрация трития; k_1 — константа скорости, равная $1,19 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹; m_H — мольная доля протия в смеси изотопов водорода. Последняя величина варьировалась от 2 до 64%, общее давление газов составляло ~160—320 мм рт. ст. Измерение материального баланса реакции (по отношению давления конденсирующихся продуктов реакции к падению общего давления газовой смеси) показало, что в течение первых суток происходит образование воды согласно суммарной реакции



при этом степень превращения не превышает 3—4%. В соответствии с полученными данными авторы работы определили начальный радиационно-химический выход реакции образования Т₂О в смеси трития с кислородом, равный 9,8 мол./100 эВ.

Результаты работы [21], в которой изучалось автоокисление трития при его более низких концентрациях (от $\sim 10^{-2}$ до 5 Ки/л) в смесях с О₂ (чистым или разбавленным азотом или гелием) и воздухом, подтверждают, что скорость реакции действительно не зависит от содержания кислорода (вплоть до следовых количеств последнего), но резко падает, если общее давление газов оказывается ниже ~100 мм рт. ст. При этом реакция имеет второй порядок по тритию

$$R_0 = k_2 C_T^2, \quad (9)$$

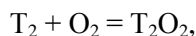
где константа скорости k_2 равна $1,2 \cdot 10^{-3}$ л/(Ки·ч) в случае кислорода и примерно вдвое меньше в случае воздуха. В присутствии водяного пара скорость окисления в кислороде возрастает примерно в 3 раза, однако в случае окисления в воздухе какого-либо влияния Н₂О не наблюдается.

В работе [22] также изучали кинетику автоокисления трития при комнатной температуре в его смесях с влажным воздухом и аргон-кислородной смесью (20% О₂). Эксперименты проводились при общем давлении газов 600—700 мм рт. ст., концентрация трития варьировалась в широком диапазоне — от $\sim 10^{-3}$ до 600 Ки/л (или от 0,4 до 24%). Найдено, что скорость превращения R как в случае воздуха, так и в случае смеси кислорода с аргонном описывается уравнением

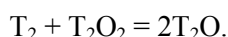
$$R = k C_T^{5/3}, \quad (10)$$

в котором $k = 10^{-6}$; концентрация трития выражена в Ки/л, скорость превращения — в Ки/(л·мин). При концентрации трития более 100 Ки/л степень превращения за 7 сут достигает 17—27%, или 2,5—4% за сутки, что фактически совпадает с результатом работы [20]. В связи с этим сопоставимы и результаты расчёта скорости реакции по уравнениям (8) и (10) в области высоких концентраций Т₂. Однако расчётные значения R отличаются на несколько порядков величины при низких концентрациях трития. Кроме того, дополнительные исследования, проведённые теми же авторами, показывают, что при наличии в газовой смеси протия скорость автоокисления существенно ниже, чем в воздухе и аргоне [23].

Совершенно иные результаты были получены группой исследователей, изучавших автоокисление смеси трития с воздухом при соотношении $[T_2] : [O_2] = 2:1$ (температура комнатная, давление около 1 атм.) [24, 25]. Использование в качестве методов анализа рамановской спектроскопии и масс-спектрометрии позволило авторам работы [24] независимым образом измерять парциальное давление трития, кислорода, азота и некоторых других газов, а также T_2O . Отмечено, что в ходе реакции отношение парциальных давлений трития и кислорода не остаётся постоянным: практически весь кислород газовой фазы расходуется за 8—9 сут, тогда как давление T_2 к этому времени падает лишь чуть более, чем в 2 раза. При этом изначально присутствующая в воздухе влага (H_2O) исчезает в течение первых 15 ч, тогда как первые следы T_2O появляются в газе лишь через 2—3 сут после начала эксперимента. Полученные результаты авторы объясняют образованием на первой стадии окисления перекиси трития согласно реакции



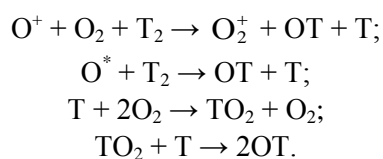
тогда как на второй стадии происходит окисление оставшегося трития образовавшейся перекисью:



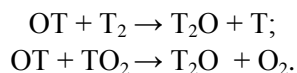
Скорость превращения на второй стадии оказывается более низкой, и через 20 сут в газовой смеси всё ещё остаётся около 10% начального количества T_2 . Таким образом, данные, полученные в работе [24] (высокая скорость процесса и образование перекиси на начальной стадии окисления), находятся в видимом противоречии с результатами работ [20, 22].

Методы и результаты математического моделирования процесса гомогенного автоокисления трития на основании известных констант скоростей элементарных реакций изложены в работах [26—28]. Модель включает порядка ста реакций между молекулами, ионами и радикалами, образующимися в системе как непосредственно при радиолизе реагентов и продукта реакции (T_2O), так и в результате процессов, происходящих при их столкновениях друг с другом (рекомбинации, диспропорционирования, перезарядки и т.п.).

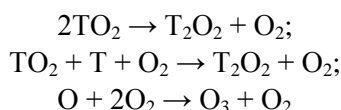
Согласно результатам работ [26, 28] радиационное окисление в смеси кислорода и трития при малой концентрации последнего начинается с образования продуктов радиолиза кислорода — ионов O_2^+ и O^+ , а также атомов кислорода, в том числе возбуждённых (O^*), в состоянии 1D . Следует также иметь в виду, что сам тритий ещё до его смешения с кислородом содержит продукты автордиолиза, главным образом, атомы T и небольшое количество свободных электронов и ионных кластеров T_n^+ . Следующие реакции приводят к рождению радикалов OT :



С их появлением процесс переходит в режим свободнорадикального окисления трития с образованием воды:



При этом в системе, помимо воды, появляются перекись трития и озон:



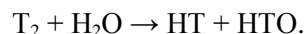
— нестабильные промежуточные продукты, расходующиеся в результате множества процессов с участием возбуждённых молекул и радикалов.

На рис. 6 представлена теоретическая зависимость глубины превращения от времени для смесей трития с кислородом различного состава. Можно видеть, что при малой концентрации трития его автоокисление действительно происходит достаточно медленно, даже в 1%-ной смеси с кислородом период полупревращения составляет около 5 сут.

В целом согласно [26] кинетика автоокисления трития имеет сложный характер. Существует несколько интервалов времени, в которых скорость образования T_2O весьма быстро меняется, что связано со сменой основного механизма её образования. С максимальной и постоянной скоростью T_2O образуется в интервале от нескольких часов до нескольких суток, реакция в этот период имеет первый порядок по концентрации трития. При этом средняя скорость образования воды равна примерно 10^{-3} Ки/(л·мин). Это значение практически в 10 раз превышает рассчитанное по формуле (9). Таким образом, результаты моделирования и данные экспериментов также довольно плохо согласуются между собой. Это отмечают и сами авторы [26, 27], сравнивая теоретические и экспериментальные данные по образованию озона в реакционной смеси. Измеренная ими скорость образования озона оказывается примерно в 3 раза меньше, а стационарная концентрация — в 4 раза выше теоретической. Попытки скорректировать модель путём изменения констант скоростей элементарных реакций (в рамках существующих погрешностей их определения) не дали положительного результата.

Пожалуй, единственным общим и экспериментально подтверждённым выводом процитированных работ следует считать невозможность автоокисления трития в режиме цепного взрыва гремучей смеси при комнатной температуре и атмосферном давлении. Что же касается механизма окисления, то, несмотря на глубокую теоретическую проработку этого вопроса, некоторые факты остаются без удовлетворительного объяснения.

В заключение этого раздела рассмотрим радиационно-индуцированную реакцию изотопного обмена трития с парами воды:

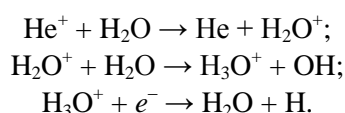


При комнатной температуре в избытке инертного газа-разбавителя (общее давление 350—650 мм рт. ст., концентрация трития 50—700 мКи/л, содержание водяного пара 5—17,5 мг/л) эта реакция имеет второй порядок по концентрации трития, а от содержания водяного пара её скорость R практически не зависит [29]. При использовании гелия в качестве разбавителя

$$R = k_{HT} C_T^2, \quad (11)$$

где $k_{HT} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ л/(Ки·ч), что близко к значению константы скорости автоокисления трития, полученному в работе [21]. В зависимости от природы газа-разбавителя скорость реакции возрастает в ряду $He > N_2 > Ar > Kr$, т.е. фактически с уменьшением первого потенциала ионизации инертного газа. Малые добавки оксида азота (NO) снижают скорость реакции во много раз.

Механизм реакции предполагает первичное поглощение излучения трития атомами (молекулами) разбавителя с образованием соответствующих положительных ионов (He^+ , N_2^+ и т.д.). Следующая цепочка реакций приводит к появлению радикалов H и OH:



Первая реакция в этой цепочке — перенос электрона, протекающий тем эффективнее, чем ближе друг к другу первые потенциалы ионизации реагирующих частиц — перечисленный ряд газоразбавителей, отражающий их способность к передаче поглощённой энергии излучения водяному пару. Непосредственно изотопный обмен обусловлен реакцией радикалов OH с молекулами трития и последующей рекомбинацией радикалов T:

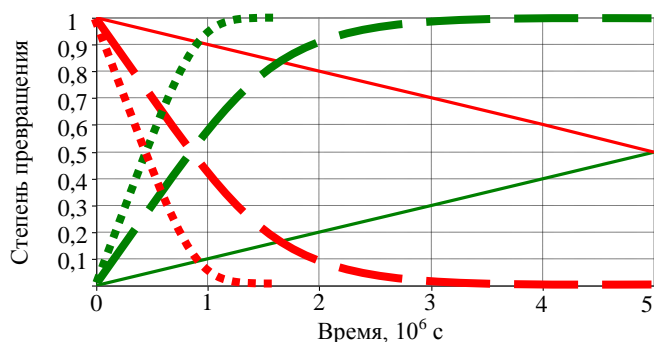
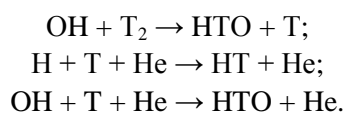
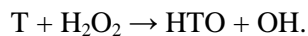
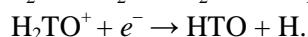
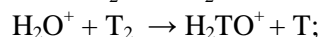
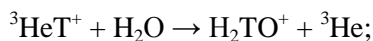


Рис. 6. Кинетика автоокисления трития в смесях с кислородом (воспроизведено по данным [26]): красные линии — T_2 ; зелёные — T_2O ; точечные, штриховые и сплошные — 1%, 0,01% и 1% трития в смеси соответственно

Конкурирующие реакции рекомбинации радикалов Н и ОН с образованием H_2 , H_2O и H_2O_2 существенно снижают выход изотопного обмена: последняя величина составляет всего около двух молекул НТО на 100 эВ. Однако накопление перекиси водорода делает возможным вторичный процесс, повышающий выход обмена:



В присутствии оксида азота — акцептора свободных радикалов — выход падает гораздо сильнее (до 0,04 мол./100 эВ), что может рассматриваться как доказательство предложенного авторами [28] свободнорадикального механизма обмена. При этом ненулевой выход НТО есть, скорее всего, следствие вклада нуклеогенного процесса, а также реакции иона H_2O^+ с тритием:



Другим (косвенным) подтверждением механизма является второй порядок реакции по тритию: скорость обмена пропорциональна произведению скорости образования радикалов ОН (т.е. мощности поглощённой дозы) и вероятности их столкновения с молекулами T_2 .

Таким образом, можно заключить, что при попадании газообразного трития в воздух реакции автоокисления и изотопного обмена с H_2O , приводящие к образованию тритированной воды, идут параллельно, со сравнимой скоростью.

ОБРАЗОВАНИЕ ТРИТИРОВАННОГО АММИАКА

В смесях газообразного трития с воздухом параллельно с автоокислением возможно образование тритированного аммиака (NT_3) вследствие взаимодействия с азотом. Кроме того, изучение кинетики радиационно-индуцированной реакции синтеза NT_3 представляет интерес, так как даёт возможность сделать заключение о целесообразности использования азота в качестве инертной атмосферы боксов и другого оборудования для проведения работ с газообразным тритием.

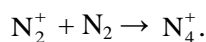
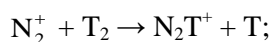
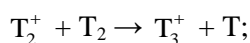
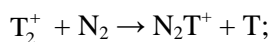
Образование NT_3 в смесях трития с чистым азотом изучалось экспериментально [30, 31]. В результате было показано, что этот процесс протекает весьма медленно. Так, в почти эквимолярной смеси при общем давлении около 2,9 атм. $R_0 = 2,06 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·ч) [31]. Следует учитывать, что в отличие от автоокисления равновесие реакции образования аммиака при нормальных условиях смещено в сторону реагирующих веществ, поэтому степень связывания трития в аммиак всегда будет далека от 100%, при этом время установления химического равновесия измеряется месяцами. Кроме того, сам аммиак способен окисляться кислородом. Таким образом, можно заключить, что в смеси трития с воздухом основным химическим процессом является автоокисление T_2 .

Для определения влияния на кинетику образования NT_3 таких параметров, как концентрация трития, давление газов и т.п., авторы работы [31] использовали формальный подход, в котором скорость R образования NT_3 определялась в соответствии с уравнением общей реакции $3T_2 + N_2 \leftrightarrow 2NT_3$:

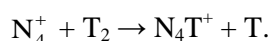
$$R = r_1 [T_2]^3 [N_2] - r_2 [NT_3]^2, \quad (12)$$

где r_1 и r_2 — экспериментально измеренные константы скоростей прямой и обратной реакции. Как показывают сделанные оценки, максимальная начальная скорость реакции соответствует мольной доле трития 75%, а максимальная степень связывания трития не превышает 10%. Тем не менее следует усомниться в подобных результатах, базирующихся на единичном кинетическом эксперименте, обработку которого нельзя назвать корректной, так как в ней никак не учитываются механизмы протекающих процессов.

Рассмотрим механизм превращения и попытаемся дать верхнюю оценку начальной скорости образования NT_3 в смеси трития с чистым азотом. Для простоты рассмотрим эквимолярную смесь $N_2:T_2$ при нормальных условиях. Первой стадией процесса является ионизация молекул трития и азота β -частицами трития, т.е. образование ионов T_2^+ и N_2^+ . Эти первичные молекулярные ионы, не успев рекомбинировать с электронами, быстро вступают в реакции с нейтральными молекулами газа:



Дальнейшие соударения образующихся ионов N_2T^+ , N_4^+ и T_3^+ , представляющих собой ядра ионных кластеров, с молекулами H_2 и N_2 приводят к образованию кластеров состава T_5^+ , T_3N_2^+ и т.д. Поэтому, например, концентрация неассоциированных ионов T_3^+ в газе даже при нормальных условиях весьма мала — в чистом тритии присутствуют, главным образом, кластеры T_5^+ , T_7^+ и T_9^+ (см. рис. 4). Многочисленные последующие столкновения и замещения молекул трития и азота друг с другом в координационных сферах дают множество смешанных кластеров с теми же ядрами N_2T^+ , N_4^+ и T_3^+ . В частности, присоединение молекулы трития к N_4^+ способно привести к реакции



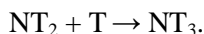
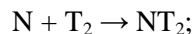
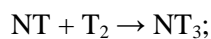
Согласно расчётам, проведённым в рамках приближения самосогласованного поля, частица N_4T^+ представляет собой линейный ионный кластер, структура которого может быть выражена формулой $(\text{N}_2\text{T}^+)\text{N}_2$.

Термодинамические расчёты с определением относительной доли каждого вида кластеров, как это было сделано для случая чистого трития, пока неизвестны. Тем не менее в самом первом приближении можно положить, что относительная доля частиц трёх видов — $(\text{N}_2\text{T}^+)(\text{X}_2)_n$, $(\text{N}_4^+)(\text{X}_2)_n$ и $(\text{T}_3^+)(\text{X}_2)_n$, где $\text{X} = \text{T}, \text{N}$; $n = 1, 2, 3, \dots$, составляет в условиях равновесия около 1/3.

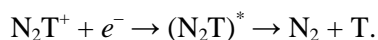
Рекомбинация электронов с кластерами $(\text{T}_3^+)(\text{X}_2)_n$ приводит к диссоциации последних с образованием атома T и молекул T_2 и X_2 , так как положительное сродство к электрону имеет только заряженное ядро кластера. Более детального рассмотрения требуют частицы $(\text{N}_4^+)(\text{X}_2)_n$. Ионы N_4^+ имеют линейную геометрию [32], причём положительный заряд распределён поровну между двумя фрагментами $(\text{N}-\text{N})^{\delta+}$. Рекомбинация таких кластеров с большей вероятностью будет приводить к диссоциации межмолекулярных, нежели тройных внутримолекулярных связей. Следовательно, образование кластеров N_4^+ и их последующие реакции, скорее всего, не приводят к диссоциации связей в молекулах азота. Таким образом, нетрудно прийти к выводу, что диссоциация связей $\text{N}-\text{N}$ происходит, главным образом, при нейтрализации N_2T^+ :



Образование непосредственно аммиака происходит далее по следующим реакциям:



Однако, как свидетельствует энергетическая диаграмма (рис. 7), возбуждённый радикал N_2T , образующийся при нейтрализации, способен диссоциировать и по другому пути:



Следовательно, лишь некоторая доля x распадов возбуждённого N_2T приводит к образованию аммиака. Оценить эту долю можно, используя один из результатов теории Райса—Рамспергера—Касселя—Маркуса (РПКМ): для

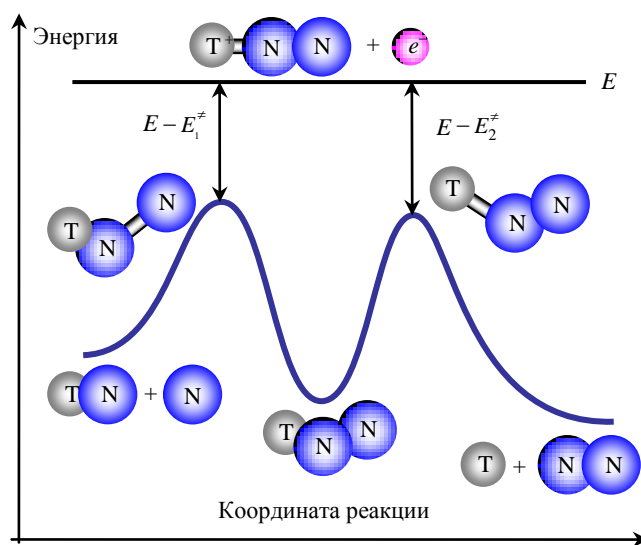


Рис. 7. Энергетическая диаграмма системы $\text{N}-\text{N}-\text{T}$

отношения констант скоростей k_1 и k_2 двух мономолекулярных реакций распада молекулы, протекающих при одинаковой энергии возбуждения E и идущих через переходные комплексы (ПК) с энергиями E_1^\ddagger и E_2^\ddagger , справедливо соотношение

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{E - E_1^\ddagger}{E - E_2^\ddagger} \right)^{v+3/2} \frac{\prod_{i=1}^v \omega_{2i} \sqrt{\prod_{r=1}^3 I_{1r}}}{\prod_{i=1}^v \omega_{1i} \sqrt{\prod_{r=1}^3 I_{2r}}}, \quad (13)$$

где v — число колебательных степеней свободы ПК; ω и I — их частоты колебаний и моменты инерции соответственно. В интересующем нас случае нелинейных трёхатомных ПК $v = 2$, так как степень свободы, соответствующая координате реакции, исключается. Заметим, что мы пренебрегаем эффектами, связанными с окружением иона N_2T^+ , полагая, что оно в равной степени замедляет обе реакции. Тогда энергия возбуждения соответствует энергии E свободного иона N_2T^+ . В табл. 2 приведены характеристики ПК, рассчитанные методом SCF RHF в базисе 6-311++g**. Вычисление по формуле (13) даёт $k_1/k_2 = 0,6$, откуда $x = 0,375$.

Т а б л и ц а 2. Характеристики ПК для реакций распада возбуждённого радикала N_2T

Реакция	$(N_2T)^* \rightarrow N + NT (i = 1)$	$(N_2T)^* \rightarrow N_2 + T (i = 2)$
$E - E_i^\ddagger$, ккал/моль	122,9	168,7
ω_{i1} , cm^{-1}	575,8	611,0
ω_{i2} , cm^{-1}	2186,9	2050,2
I_{i1} , а.е.м.·Å ²	2,496	2,775
I_{i2} , а.е.м.·Å ²	27,589	13,603
I_{i3} , а.е.м.·Å ²	30,085	16,378

Начальная скорость образования NT_3 определяется, таким образом, из соотношения

$$R_0 \approx \frac{2x a_V}{3N_a} (G_{T_2} y_{T_2} + G_{N_2} y_{N_2}), \quad (14)$$

где множитель 2 учитывает образование двух частиц (N и NT), участвующих в синтезе аммиака; a_V — удельная объёмная активность T_2 при нормальных условиях ($9,6 \cdot 10^{13}$ Бк/л); G_i — выход первичных молекулярных ионов на один распад трития (155 для T_2 и 168 для N_2); y_i — мольные доли компонентов. Начальный радиационно-химический выход аммиака связан со скоростью его образования следующим выражением:

$$G_0 = \frac{100 R_0 N_a}{a_V \langle E_\beta \rangle}, \quad (15)$$

где $\langle E_\beta \rangle$ — средняя энергия β -частиц трития, эВ. Подстановка всех приведённых значений в (14), (15) даёт для эквимольной смеси трития и азота $R_0 = 2,3 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·ч) и $G_0 = 0,72$ мол./100 эВ.

Расчётное значение R_0 с учётом сделанных допущений вполне разумно согласуется с экспериментальным, приведённым в начале этого раздела: пересчёт с поправкой на давление и состав смеси даёт $R_0 = 3,35 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·ч). Значение радиационно-химического выхода также хорошо согласуется с экспериментальными величинами, полученными при α - или γ -облучении стехиометрической смеси азота и водорода: 0,6—0,9 мол./100 эВ [33, 34].

По мере накопления NT_3 все более существенным становится обратный процесс его радиационно-химического разложения. Согласно [30] выход разложения составляет 15—30 мол./100 эВ. Однако поскольку в той же работе выход образования аммиака составил 1—2 мол./100 эВ, эти значения следует считать завышенными как минимум в 2 раза. Для сравнения укажем, что выход разложения NH_3 при облучении α -частицами составляет всего 3,7 мол./100 эВ [33]. Механизм радиолита аммиака в газовой фазе довольно хорошо изучен и при этом оказывается достаточно простым, что делает принципиально возможным корректное моделирование системы $T_2-N_2-NT_3$ при любых заданных условиях.

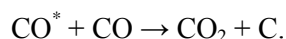
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ T₂ И T₂O С СО И СО₂

Взаимодействие трития с оксидами углерода представляет интерес с той точки зрения, что после кислородного выжигания отложений, содержащих тритий и углерод, с внутренних стенок оборудования термоядерного реактора возможно образование различных органических соединений [25]. Действительно, уже самые ранние исследования смеси СО, Н₂ и T₂ при 26 и –195 °С (257 и 448 мм рт. ст. соответственно) [35] позволили сделать заключение о многообразии и сложности протекающих в ней процессов: среди продуктов взаимодействия обнаруживаются такие вещества, как вода, диоксид углерода, формальдегид, ацетальдегид, этиленгликоль и глиоксаль. Полимеризованный формальдегид в условиях эксперимента оказывается основным продуктом реакции. Выход большинства органических продуктов растёт с понижением температуры.

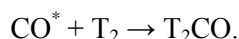
Результаты исследования системы T₂:СО (эквимолярная смесь газов при 94—113 кПа и комнатной температуре) показали, что основными продуктами взаимодействия являются СО₂, а также мелкие частицы конденсированной (твёрдой) фазы общего состава C_{1,4}:T_{3,0}:O_{1,0}, образующиеся уже через 100 мин после контакта газов [36]. Идентификация химического состава конденсированной фазы свидетельствует о присутствии в системе таких продуктов, как спирты, альдегиды и карбоновые кислоты. Кроме того, в газовой фазе обнаруживаются T₂O и СТ₄. Соотношение между СО₂ (продуктом) и СО (реагентом) достигает некоторого квазиравновесного значения, которое пропорционально концентрации трития. При этом сам тритий обнаруживает тенденцию накапливаться в конденсированной фазе со скоростью около 5% в сутки [37]. Контакт паров T₂O с СО при 290 К также приводит к образованию углекислого газа, однако карбоновые кислоты при этом не обнаруживаются [38]. В смесях T₂O с СО или СО₂, разбавленных азотом, выход всех продуктов сильно подавлен.

В смеси T₂ и СО₂ при тех же условиях продукты реакции, представляющие собой конденсированную фазу, оказываются нестабильными, и благодаря их непрерывному образованию и разложению быстро устанавливается квазиравновесное состояние между компонентами с высокой удельной активностью. Однако после длительного контакта с СО₂ и продуктами реакции тритий (как и в случае реакции с СО) медленно переходит в конденсированную фазу.

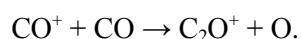
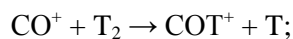
Механизм образования продуктов в смеси T₂ и СО не до конца ясен. Очевидно, на первой стадии взаимодействия имеют место те же процессы, что и в смеси трития с азотом, т.е. образование ионов и, в частности, СОТ⁺ (электронный аналог N₂T⁺). Можно предположить, что часть этих ионов в результате рекомбинации с электронами диссоциирует с образованием ОТ и атома углерода. Однако, как показывают оценки, наиболее устойчивой конфигурацией иона СОТ⁺ оказывается T⁺—С—О, а не T⁺—О—С, и поэтому диссоциация СОТ⁺ с образованием атома углерода маловероятна. Если учесть, что образование диоксида углерода наблюдается сразу после контакта газов, то одним из основных процессов, инициирующих последующие превращения в рассматриваемой системе, следует считать реакцию с участием возбуждённых молекул СО [33]:



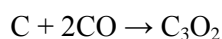
Имеются указания на то, что образование формальдегида из водорода и монооксида углерода в тихом электрическом разряде происходит непосредственно при взаимодействии молекул [39]. В связи с этим можно предположить, что в реакцию с тритием вступают те же возбуждённые молекулы СО:



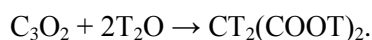
«Сборка» других органических молекул происходит, очевидно, в несколько стадий, чем и объясняется их меньший выход. Можно полагать, что в этом процессе принимают участие свободные атомы трития и кислорода, образующиеся в реакциях ионов СО⁺:



Реакция атомарного углерода с монооксидом углерода



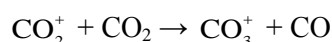
даёт так называемый субоксид, или диоксид триуглерода C_3O_2 (напомним, что впервые C_3O_2 был получен именно при пропускании электричества через монооксид углерода). Диоксид триуглерода — вещество с температурой кипения около $7^\circ C$, как и формальдегид, легко полимеризующееся и, кроме того, проявляющее свойства ангидрида малоновой (метандикарбоновой) кислоты:



Так как образование T_2O в рассматриваемой системе действительно имеет место (реакция атома кислорода с T_2 и следующие процессы окисления трития), образование малоновой кислоты также представляется вполне вероятным.

Дальнейшие превращения в системе обусловлены как газофазными реакциями, так и радиолизом твёрдой фазы. Несомненно, что приведённый список превращений далеко не полон. В связи с этим образование ацетальдегида и многих других органических соединений остаётся без детального объяснения.

По мере накопления в газовой фазе диоксида углерода всё большую роль начинают играть процессы первичного взаимодействия β -излучения с ним (ионизация, диссоциативная ионизация и возбуждение), а также ионно-молекулярные реакции CO_2^+ . Реакция

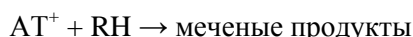
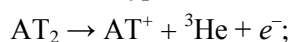


воспроизводит монооксид углерода. Таким образом, она (а возможно, и некоторые другие) ответственна за установление квазиравновесия между CO и CO_2 . Как известно, при радиолизе чистого CO или CO_2 , т.е. в отсутствие водорода и воды, под действием внешнего облучения устанавливается истинное равновесие.

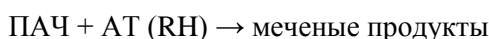
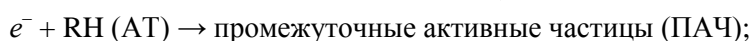
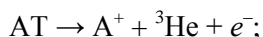
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИТИЯ С УГЛЕВОДОРОДАМИ

Более 50 лет назад Вильцбахом был предложен простейший метод получения меченных тритием органических соединений — метод газовой экспозиции вещества в атмосфере трития на протяжении нескольких дней или недель [40]. Как показали последующие исследования, выход основного тритийсодержащего продукта оказывается, как правило, невысоким, но при этом в ходе экспозиции образуется целый набор побочных продуктов, также меченных тритием [41]. Несмотря на то, что впоследствии было найдено множество более удобных методов введения трития в различные соединения (см., например, [42, 43]), открытый Вильцбахом процесс использовался в течение многих лет, в первую очередь, при исследованиях реакций карбокатионов [5, 44].

Большой набор продуктов, образующихся при газовой экспозиции, объясняется тем, что при действии трития на субстрат в общем случае имеет место конкуренция между уже обсуждавшимися нуклеогенным



и радиолитическим



механизмами. Преобладание того или другого процесса зависит от начальной химической формы трития, а также от его удельной активности. Наиболее существенным моментом является то, что нуклеогенные ионы AT^+ и промежуточные активные частицы (например, органические катион-радикалы) не тождественны друг другу и поэтому дают начало принципиально разным химическим превращениям. В табл. 3 представлена корреляция между активностью трития, его химической формой и доминирующим механизмом образования меченных тритием молекул.

На сегодняшний день наиболее подробно изучено взаимодействие газообразного T_2 с летучими углеводородами в условиях нуклеогенного процесса. Продукты взаимодействия трития с алканами и циклоалканами и их относительный выход представлены в табл. 4 и 5. Сходимость материального баланса в каждой системе обеспечивается образованием неорганического продукта (НТ), выход которого в условиях эксперимента довольно трудно определить с достаточной точностью.

Таблица 3. Механизмы образования меченных тритием органических соединений

Удельная активность	Химическая форма трития		
	НТ	T ₂	НТО + T ₂ O
Низкая	Радиолитический	Нуклеогенный	Радиолитический
Высокая	Радиолитический + нуклеогенный		

 Таблица 4. Выход меченых продуктов при реакции ионов ³HeT⁺ с алканами, % [45, 46]

Алкан	Продукты						Все органические продукты
	CH ₃ T	C ₂ H ₅ T	C ₂ H ₃ T	C ₃ H ₇ T	<i>n</i> -C ₄ H ₉ T	<i>изо</i> -C ₄ H ₉ T	
CH ₄	40	2	13				55
C ₂ H ₆	14	34					48
C ₃ H ₈	12,8	5,1		12,3			30,2
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	15,2	6,2	2,5	2,3	15,3		41,5
<i>изо</i> -C ₄ H ₁₀	23,4	1,7	3,5	3,2		17,9	49,7

 Таблица 5. Выход меченых продуктов при реакции ионов ³HeT⁺ с циклоалканами и бициклоалканами, % [7, 46–48]

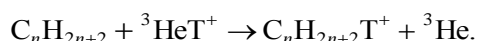
Углеводород	Продукты								Исходный углеводород
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₅ H ₁₀	C ₆ H ₁₂	
Циклопропан	23,0	12,1	6,7	3,7	2,2				19,2
Циклобутан	1,3	11,1	8,4	6,1		12,1 ¹			6,9
Циклопентан		4,1	3,4	2,6	4,6		4,5 ²		11,1
Циклогексан		1,6	3,0	1,2	2,7		1,3 ²	3,1 ³	9,7
<i>Цис</i> -1,2-диметилциклопропан	9,3						2,4 ²		8,3
<i>Транс</i> -1,2-диметилциклопропан	6,7						8,3 ⁷		8,3
Бицикло[2,1,0]пентан	16,1	0,5	12,2				5,7 ⁴		3,8
Бицикло[3,1,0]гексан	12,4		4,0				7,1 ⁴		1,7
Бицикло[4,1,0]гептан	15,2	1,9	14,2				2,0 ²	0,4 ⁵	6,2
							2,3 ⁶	8,1 ⁷	

Примечание: 1 — *транс*-бутен; 2 — *транс*-2-пентен; 3 — *транс*-2-гексен; 4 — циклопентен (в основном); 5 — 1-метилциклопентен; 6 — *цис*-бутен; 7 — 2-метил-2-бутен + *транс*-2-пентен.

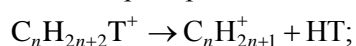
Из результатов, приведённых в табл. 4, 5, можно видеть, что суммарный выход тритированных углеводородов является относительно низким, остальная доля активности предположительно приходится на НТ. Во всех исследованных системах с большим выходом образуется меченый исходный углеводород. Кроме того, можно отметить, что взаимодействие трития с нормальными алканами не сопровождается процессами изомеризации, а при взаимодействии с циклоалканами с большим выходом образуются соответствующие меченые циклические углеводороды, что указывает на преобладающее сохранение линейной или циклической структуры промежуточных частиц.

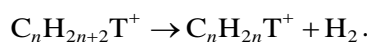
Для газов при нормальных условиях утверждение о доминировании нуклеогенных процессов подтверждается, в частности, картиной взаимодействия небольшого количества молекулярного трития с метаном. Помимо меченного тритием метана, происходит образование тритированных этана [49] и этилена [45]. Участие в этом процессе одних только свободных радикалов Т не приводит к образованию других меченых углеводородов, нежели метан. Авторами процитированной работы [45] предложен механизм образования тритийсодержащих продуктов, целиком базирующийся на ионно-молекулярных реакциях.

Первой стадией взаимодействия ионов ³HeT⁺ с алканами является тритирование исходного углеводорода в соответствии с общей схемой:

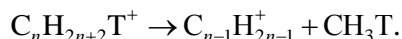


Образующиеся в этой экзотермической реакции карбониевые ионы находятся в возбуждённом состоянии. При этом вследствие дополнительной энергии отдачи и дисторсии (всего в среднем ~1,5 эВ) энергия возбуждения практически совпадает с энергией сродства молекулы углеводорода к протону. Вследствие этого возбуждённые ионы способны претерпевать мономолекулярный распад по различным энергетически разрешённым направлениям, например:

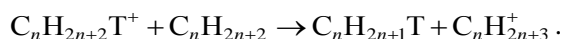




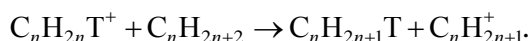
Образование меченных тритием продуктов, помимо НТ, происходит благодаря реакциям карбокатионов, возникающих при отщеплении H_2 , с молекулами углеводорода, а также иным путям фрагментации возбуждённых карбониевых ионов. Так, CH_3T образуется в результате мономолекулярного распада меченых карбониевых ионов (протолитический крекинг):



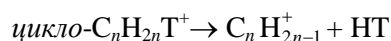
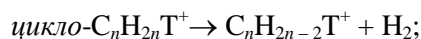
Наконец, часть возбуждённых карбониевых ионов, сталкиваясь с молекулами углеводорода, вступает в термонеutralную бимолекулярную реакцию переноса протона (в нашем случае — тритона), образуя меченый материнский углеводород:



Для карбокатионов в тех же условиях характерна также термонеutralная реакция, сводящаяся к переносу гидрид-иона:



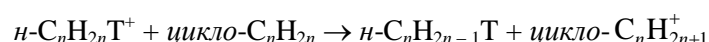
Аналогичным образом, очевидно, могут быть объяснены и результаты исследования взаимодействия трития с циклоалканами. По мере увеличения молекулярной массы исходного циклического углеводорода возрастает выход НТ — от 35% для циклопропана до 75% для циклогексана. Это указывает на то, что в конкуренции между реакциями



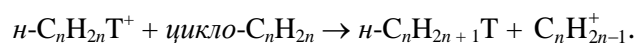
последняя становится преобладающей при переходе от циклопропана к циклогексану.

При протонировании низших циклоалканов от циклопропана до циклогексана значительная часть протонированных карбониевых ионов сохраняет циклическую структуру [50]. Во всех исследованных системах полученные результаты предполагают существование газообразных циклоалкониевых ионов. Последнее подтверждается и квантово-химическими расчётами [51]. Другая часть циклоалкониевых ионов приобретает линейную структуру. Степень изомеризации сравнима в случаях циклопропана, циклопентана и циклогексана ионов, тогда как протонированный циклобутан подвергается гораздо более интенсивной изомеризации.

Нормальные тритированные алканы при протонировании циклоалканов не образуются. Очевидно, линейные алкил-катионы, образующиеся при изомеризации протонированных циклоалканов, реагируют согласно переносу протона



с выходом линейных тритированных алкенов быстрее, чем подвергаются переносу гидрид-иона от соответствующего циклоалкана:



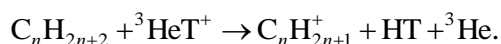
Интересен тот факт, что среди всех возможных алкенов образуются только термодинамически наиболее устойчивые транс-2-изомеры. В связи с этим авторами работы [47] высказывалось сомнение, что реакции, протекающие в этих системах, являются кинетически контролируруемыми, и доводы, основанные на термодинамическом рассмотрении, являются определяющими. В частности, тритирование циклогексана, где образуется только транс-3-гексен, может быть объяснено механистическим рассмотрением процесса благодаря сравнительной термодинамической устойчивости транс-3-гексена.

Были также проведены эксперименты по газофазному тритированию бициклоалканов [5]: бицикло[2,1,0]пентана, бицикло[3,1,0]гексана и бицикло[4,1,0]гептана [7]. Бициклоалканы имеют более высокую способность к раскрытию цикла, чем соответствующие циклоалканы. Это может быть продемонстрировано сравнением выходов сохранивших исходную структуру тритированных компонентов и других тритийсодержащих продуктов: выходы тритированных циклопентана и циклогексана значительно выше, чем выходы соответствующих бициклических углеводородов (см. табл. 5). Фрагментация тритированных бициклических промежуточных продуктов очень чувствительна к структурным факторам. Так,

главным C_5 -продуктом газофазного тритирования бицикло[2,1,0]пентана является меченый циклопентен, образующийся при расщеплении внутренней связи циклопропанового кольца. Этот процесс аналогичен расщеплению внутренней связи в бицикло[2,1,0]пентане при действии протона в растворах кислот. Однако среди продуктов тритирования бицикло[3,1,0]гексана не был выделен меченый циклогексен. Следовательно, расщепление внешней связи циклопропанового кольца, приводящее к образованию метилциклопентена и играющее главную роль в растворах, не является главным реакционным каналом в газовой фазе, что показывает низкий выход тритированного 1-метилциклопентана при тритонировании бицикло[3,1,0]гексана.

О газофазных ионно-молекулярных реакциях, инициированных распадом T_2 в среде ароматического углеводорода толуола, сообщалось в работе [52]. Основными продуктами в данном случае являются меченные тритием толуол (49%), бензол (2,7%) и метан (около 8%). Как можно видеть, суммарный выход тритийсодержащих углеводородов здесь значительно выше, чем в случае реакций HeT^+ с алканами и циклоалканами. На основании этого было сделано предположение, что большая стабильность тритонированных аренов позволяет значительной части этих ионов стабилизироваться при столкновениях с молекулами. Стабилизированные ионы затем передают протон молекулам субстрата. Часть возбуждённых тритонированных молекул толуола до стабилизации успевает подвергнуться мономолекулярной фрагментации.

Таким образом, в соответствии с приведёнными общими схемами первых стадий ионных процессов образование в большом количестве НТ может быть объяснено фрагментацией значительной доли возбуждённых карбониевых ионов. Однако если предположить, что все атомы водорода в возбуждённом карбониевом ионе равноценны, то в результате статистического распределения атомов трития отношение активности водорода к активности соответствующего карбокатиона с n атомами углерода будет равно $2/(2n + 1)$, а это, в свою очередь, означает, что суммарный выход тритированных углеводородов, образующихся, в основном, при последующих взаимодействиях карбокатионов, должен быть значительно выше, чем выход НТ. Так, например, при взаимодействии $^3HeT^+$ с бутаном около 80% активности должно переходить в углеводороды. Подобные рассуждения послужили основанием для предположения, что молекулярные ионы $^3HeT^+$ проявляют не только сильные протонирующие свойства, но и также свойства льюисовских кислот [44], т.е. эти частицы способны вызывать отрыв гидрид-иона от углеводородов с образованием НТ в качестве единственного тритийсодержащего продукта:



Такое предположение действительно позволяет объяснить низкий выход меченых углеводородов. Тем не менее имеется и чисто физическое объяснение. Дело в том, что постулат о полной равноценности атомов водорода в возбуждённом карбониевом ионе ничем не подтверждён. Если рассматривать строение достаточно сложных карбониевых ионов [51], становится совершенно ясно, что отрыв молекулы водорода, составленной из атомов, далёких от места присоединения тритона, маловероятен, так как возбуждение в первый момент времени будет локализовано по месту присоединения тритона. В этих условиях наиболее вероятными процессами будут отщепление НТ, внутримолекулярный изотопный обмен (третий меняется положением с соседним атомом водорода) и разрыв одной, а иногда и двух связей С—С в области локализации возбуждения. Поскольку внутримолекулярный изотопный обмен связан с преодолением довольно высокого потенциального барьера, отщепление НТ значительно более вероятно, нежели отщепление H_2 .

В работе [53] представлены результаты расчёта выхода меченных тритием молекул в системах с метаном и этаном на основании изложенного механизма. Теоретические предпосылки, послужившие основой расчёта, заключаются в следующем. Константы скорости мономолекулярного распада карбониевых ионов при фиксированной энергии возбуждения могут быть определены на основании микроканонического уравнения теории РРКМ

$$k(E) = \chi \frac{N(E - E^\ddagger)}{2\pi\hbar\rho(E)}, \quad (16)$$

где χ — число эквивалентных путей превращения; N — число квантовых состояний переходного комплекса (ПК); ρ — плотность состояний молекулы реагента (число состояний на единичный интервал

энергии); E — энергия возбуждения; E^\ddagger — энергия ПК, определяемая относительно энергии молекулы реагента. Входящие в формулу (16) величины могут быть получены на основании квантово-химических расчётов.

Число и плотность состояний в полуклассическом приближении «жёсткий ротор — гармонический осциллятор», справедливом (при высокой энергии возбуждения) как для реагента, так и для ПК, могут быть рассчитаны по известным формулам [54]

$$N(E) = \frac{\pi^{3/2} E^{s+3/2} \sqrt{8I_1 I_2 I_3}}{\Gamma(s+5/2) \hbar^3 \prod_{n=1}^s \hbar \omega_n}; \quad (17)$$

$$\rho(E) = \frac{\pi^{3/2} E^{s+1/2} \sqrt{8I_1 I_2 I_3}}{\Gamma(s+3/2) \hbar^3 \prod_{n=1}^s \hbar \omega_n}, \quad (18)$$

где s — число колебательных степеней свободы (в ПК — на единицу меньше, чем в молекуле реагента, так как одна степень свободы соответствует координате реакции); I_i — момент инерции; ω_n — частота колебаний.

Для проведения расчётов и визуализации результатов использовались программные пакеты GAMESS [55] и HyperChem Pro 6.0. Расчёты проводили методом самосогласованного поля Хартри—Фока в базе 6-311++G**.

Расчёты поверхности потенциальной энергии $U(\mathbf{r})$ метониевого и этониевого ионов (см. рис. 1, 8)

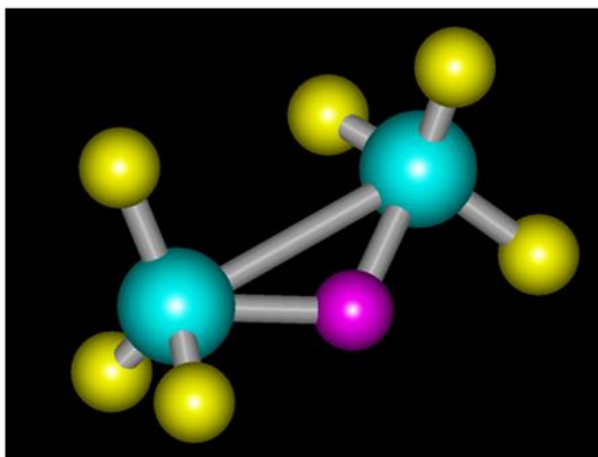


Рис. 8. Равновесная геометрия этониевого иона. Выделена равновесная позиция трития после реакции этана с $^3\text{HeT}^+$

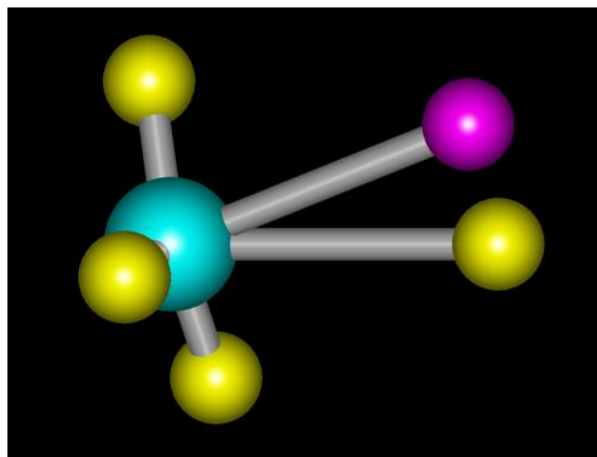


Рис. 9. Переходный комплекс в метониевом ионе, соответствующий отщеплению HT

показывают, что их фрагментация не сопровождается переходом через потенциальный барьер. В этом случае геометрия ПК должна определяться из условия минимума величины N (вариационная теория РРКМ): $dN/dR = 0$, где R — координата реакции. Последняя может быть представлена как длина рвущейся химической связи при дополнительном условии минимума потенциальной энергии: $\partial U/\partial r_i = 0$ (r_i — все остальные координаты). Как было установлено в ходе расчётов, все ПК, отвечающие диссоциации карбониевых ионов — жёсткие, т.е. их геометрия весьма близка к равновесной геометрии реагента (для метана это проиллюстрировано на рис. 9, 10). При этом положение

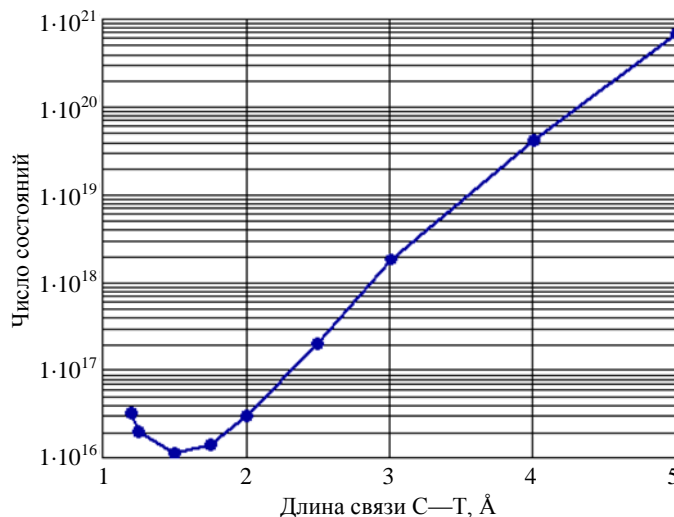


Рис. 10. Число состояний в возбуждённом метониевом ионе как функция длины связи C—T

минимума $N(R)$ довольно слабо зависит от энергии возбуждения. Само же наличие минимума обусловлено тем, что, с одной стороны, с увеличением длины связи плотность состояний ПК увеличивается благодаря растяжению и ослаблению связей (увеличение моментов инерции и уменьшение частот колебаний), а с другой стороны, увеличивается само значение E^\ddagger , в результате чего уменьшается число состояний, способных к диссоциации. При сильном растяжении связей основную роль играет первый фактор, а при более слабом — второй.

Поскольку, как уже указывалось, атомы водорода в карбониевых ионах неэквивалентны, отщеплению H_2 должен предшествовать внутримолекулярный изотопный обмен. Так как последний требует перехода через потенциальный барьер, то в этом случае геометрия ПК определяется непосредственно — она соответствует седловой точке на поверхности потенциальной энергии. Как показывают расчёты, высота этого барьера в этониевом ионе около 0,51 эВ, в метониевом — всего 0,15 эВ. Таким образом, рассчитанная константа скорости для метана оказывается выше частоты соответствующего деформационного колебания (~5 ТГц). Следовательно, внутримолекулярный изотопный обмен в CH_4T^+ происходит со скоростью, равной этой частоте, т.е. около $5 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$.

Расчитанные согласно формулам (15)—(17) константы скоростей мономолекулярного распада ионов CH_4T^+ и $C_2H_6T^+$ и внутримолекулярного изотопного обмена в $C_2H_6T^+$ как функции энергии возбуждения показаны на рис. 11. Заслуживает внимания тот результат, что при нормальных условиях распад этих карбониевых ионов происходит гораздо раньше их столкновений с молекулами газа. Таким образом, вклад реакции передачи протона в образование тритированных продуктов в метане и этане ничтожно мал.

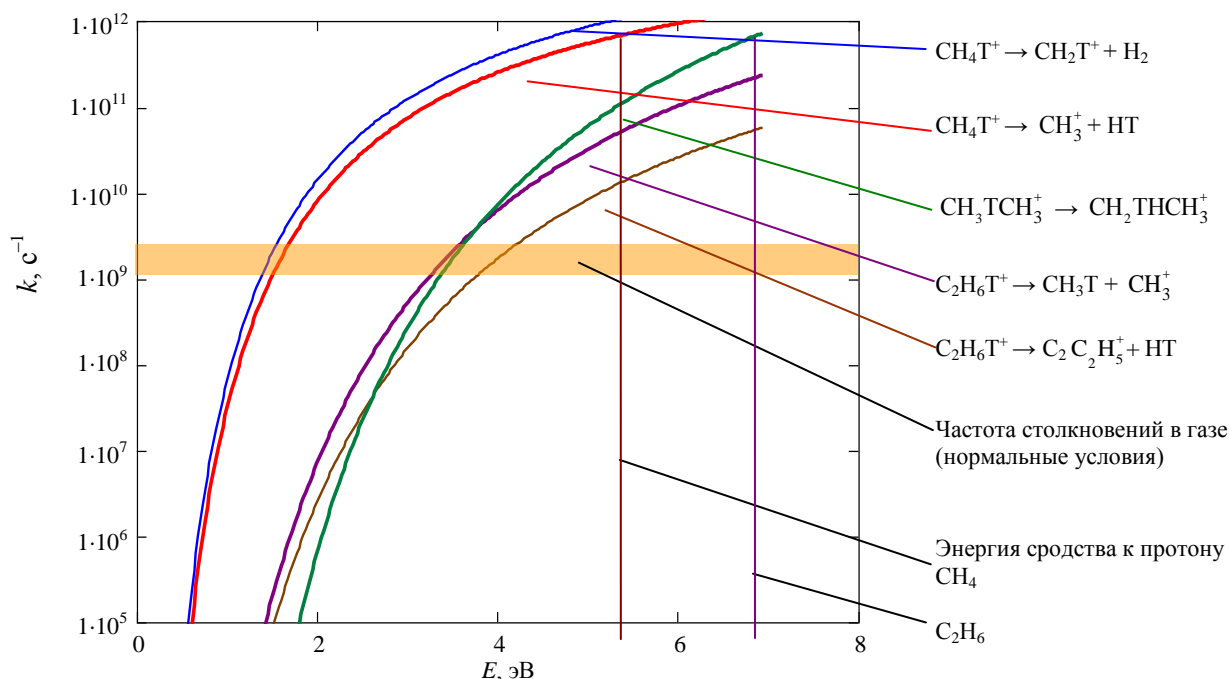


Рис. 11. Константы скорости мономолекулярных реакций (расчёт)

Результаты проведённых расчётов позволяют предложить схемы превращений тритийсодержащих частиц в метане и этане, изображенные на рис. 12, 13. В табл. 6 приведены константы скоростей реакций для значений E , определяющихся энергией сродства молекул с протоном. Нижние индексы (цифры от 1 до 10) соответствуют обозначениям частиц на рис. 12, 13, каждая пара индексов (через запятую) — превращению одной частицы в другую; например, $k_{1,3}$ — константа скорости превращения тритированного метониевого иона (частица 1) в HT (частица 3).

Т а б л и ц а 6. Константы скорости реакций при некоторых значениях E

Параметр	$k_{1,3}$	$k_{2,4}$	$k_{5,3}$		$k_{5,6}$		$k_{5,10}$
E , эВ	5,4	5,4	4,5	6,9	4,5	6,9	6,9
k , 10^9 c^{-1}	683	1067	4,0	55	15,0	223	689

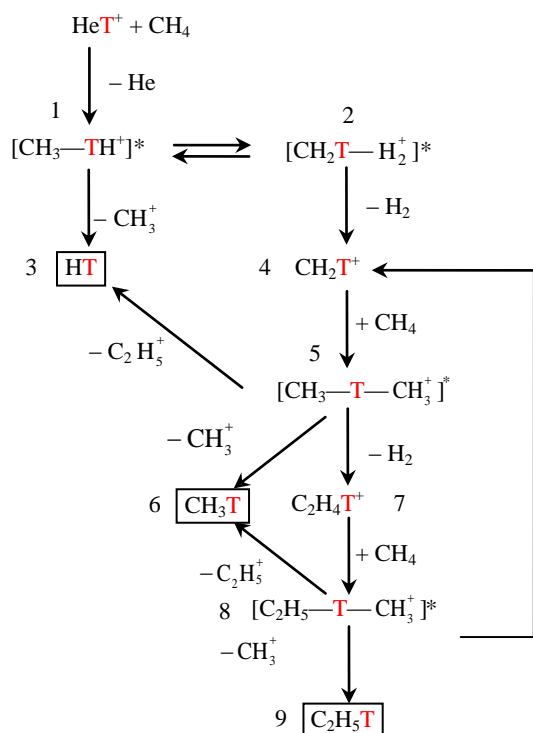


Рис. 12. Эволюция химических форм трития в метане

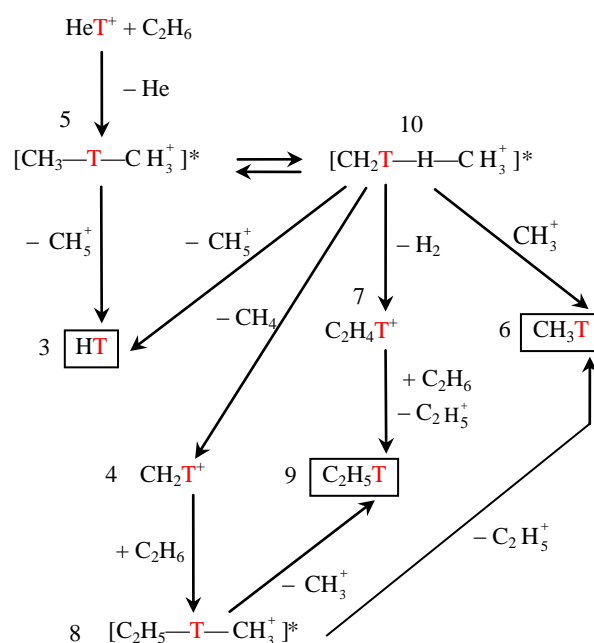


Рис. 13. Эволюция химических форм трития в этане

Выходы тритийсодержащих продуктов определялись путём решения системы дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций всех тритийсодержащих компонентов во времени:

$$\frac{dC_i}{dt} = -k_{ij}C_i + \sum_j k_{ji}C_j - \sum_l r_{il}C_iC_l + \sum_m \sum_n r_{mn(i)}C_mC_n, \quad (19)$$

где C — концентрация компонентов; k — константа скорости мономолекулярных реакций; r — константы скоростей бимолекулярных реакций. Последние рассчитывались на основании значений частоты столкновений частиц в газе при нормальных условиях. При расчётах скоростей распада этониевого иона, образующегося в метане, предполагалось равномерное распределение энергии между внутренними степенями свободы после диссоциации CH_4T^+ . Распределение трития между фрагментами при диссоциации $C_2H_6T^+$ и $C_3H_8T^+$ также полагалось статистически равномерным. Несмотря на то, что распад возбуждённого иона $C_3H_8T^+$ может происходить мономолекулярно, из-за малой энергии возбуждения и большого числа степеней свободы среднее время жизни в этом случае значительно превышает время между столкновениями. Поэтому при расчётах реакции частиц с образованием $C_3H_8T^+$ и его последующим распадом рассматривались при расчётах выходов как бимолекулярные.

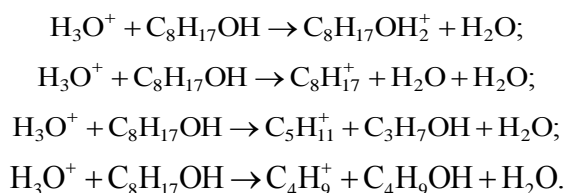
Расчитанные выходы продуктов взаимодействия трития с метаном и этаном представлены в табл. 7. Сравнение результатов эксперимента (см. табл. 4, в скобках приведены экспериментальные значения [44, 45]) и расчёта свидетельствует в пользу правильности представлений о ходе процессов с участием трития. Отметим, что накопление в метане тритированного этилена сами авторы работы [45] объясняют «шероховатостью» эксперимента — взаимодействием катионов $C_2H_4T^+$ с водой из-за недостаточной осушки газа. Поэтому сравнивать в данном случае следует сумму выходов этана и этилена. Вообще образование алкенов при взаимодействии трития с алканами нехарактерно [7]. С учётом этого обстоятельства можно сделать вывод о корректности теории и возможности распространения описанного подхода для решения практически важных задач, например, распределения трития при растворении его в жидких углеводородах и при адсорбции на поверхности органических полимеров. При этом следует учесть следующие особенности взаимодействия трития с органическими молекулами в конденсированной фазе.

Таблица 7. Выход меченых продуктов при реакции $^3HeT^+$ с метаном и этаном, % [52]

Углеводород	CH_3T	C_2H_5T	C_2H_3T	HT
CH_4	40,5 (40)	16,2 (2)	0 (13)	43,3
C_2H_6	18,9 (14)	32,9 (34)	0	48,2

Поскольку частота столкновений молекул в жидкости (или частоты колебаний в твёрдом теле) на три порядка выше, чем в газе при нормальных условиях, время жизни возбуждённого карбониевого иона будет значительно меньше, чем в газе, т.е. не более 10^{12} с⁻¹. Вследствие этого дезактивированный при соударениях с окружающими частицами ион будет играть роль поставщика «холодного», мигрирующего на значительные расстояния T⁺, ловушками которого выступают атомы O, N, S. Таким образом, в конденсированной фазе среди меченных тритием продуктов будут преобладать продукты окисления углеводородов (спирты, кетоны, карбоновые кислоты и т.п.). Кроме того, как отмечалось, при больших размерах органических молекул активными, т.е. принимающими участие в процессах дефрагментации или внутримолекулярного изотопного обмена, будут лишь несколько колебательных степеней свободы в области локализации T⁺ (в противном случае будет иметь место диссипация энергии возбуждения). Поэтому разрыв связи C—H или C—C в больших молекулах будет происходить почти исключительно по месту атаки иона ³HeT⁺.

О взаимодействии ³HeT⁺ с продуктами окисления углеводородов в газовой фазе сведений нет. Однако описаны их реакции в масс-спектрометре с другим протонирующим агентом H₃O⁺ [56, 57]. Реакции алифатических спиртов с H₃O⁺ приводят к образованию протонированных материнских молекул, а также отщеплению воды или спиртов с меньшей молекулярной массой. Примером может служить взаимодействие H₃O⁺ с 1-октанолом:



При протонировании алициклических спиртов (например, ментола) не происходит раскрытия цикла, однако происходит отщепление OH-группы от шестичленного насыщенного цикла. Взаимодействие алифатических кетонов с H₃O⁺ приводит к образованию только протонированных форм материнского соединения.

Как можно видеть, реакции трития с органическими веществами многочисленны и разнообразны. Даже в рамках одной группы соединений результаты исследований заставляют привлекать для их теоретического описания большое число элементарных процессов, конкуренция между которыми зависит от температуры, давления, состава реакционной смеси, концентрации примесей и т.д. Например, при взаимодействии трития с алканами в присутствии кислорода становится возможным не только образование меченого материнского соединения и продуктов крекинга, но и радиационное окисление. Таким образом, ожидается, что в газовой смеси, содержащей тритий, кислород и углеводород (или пары тритийсодержащей воды и углеводород), спектр тритированных продуктов будет ещё более широким. При этом появляется возможность образования ОСТ как по нуклеогенному, так и по радиолитическому механизму с участием молекул НТО в качестве первичной формы трития.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показывает проведённый анализ литературы, при описании процессов образования ОСТ в техногенных средах имеется возможность разграничить два класса реакций, выделив радиационно-химические превращения, доступные для физического моделирования (эксперимента), и реакции нуклеогенных частиц, для которых физическое моделирование затруднено в силу специфических требований к лаборатории и оборудованию. Последнее косвенно подтверждается и тем, что очень небольшое количество работ на эту тему опубликовано за последние годы. Однако для изучения реакций второго класса могут быть использованы методы масс-спектрометрии, а также изложенная в настоящей работе

методика определения скоростей сложных, в том числе цепных, реакций, базирующаяся на информации, которую предоставляют квантово-химические расчёты молекул реагентов и активированных комплексов. В частности, метод РПКМ, исходными данными для которого служат поверхности потенциальной энергии, определяемые методами квантовой химии, позволяет вычислять скорость образования продуктов при взаимодействии трития с наиболее простыми молекулами. При этом в ряде случаев учёт образования в газе ионных ассоциаций принципиально важен для получения корректных оценок.

Изучение реакций образования ОСТ, идущих в результате радиолиза, также предполагает физическое и математическое моделирование этих процессов. Однако физическое моделирование с использованием высокоактивных открытых источников излучения затруднено по указанным причинам. В связи с этим физическое моделирование с использованием внешних источников, т.е. путём постановки классического радиационно-химического эксперимента, в сочетании с математическим моделированием приобретает первостепенное значение при решении данной задачи. При этом использование трития в составе облучаемой системы в качестве изотопной метки является удобным приёмом, так как позволяет дополнительно делать выводы об адекватности моделирования.

В отличие от традиционных подходов радиационной химии (определение выходов продуктов радиолиза системы) предлагаемый подход подразумевает выделение из всей совокупности процессов лишь тех реакций, которые приводят к образованию ОСТ. С этой точки зрения поступающая из радиационно-химического эксперимента информация носит ограниченный характер. Для её расширения необходимо детальное изучение механизмов реакций как с использованием уже имеющихся литературных данных, так и с привлечением методов квантовой химии.

REFERENCES

1. **Belovodskiy L.F., Gaevoy V.K., Grishmanovskiy V.I.** Tritium. — M.: Energoatomizdat, 1985. 205 p. (in Russian).
2. **Diabate S., Strack S.** Organically bound tritium. — *Health Physics*, 1993, vol. 65, pp. 698—712.
3. **Baumgartner F., Donhaerl W.** Non-exchangeable organically bound tritium (OBT): its real nature. — *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, vol. 379, pp. 204—209.
4. **Belot Y., Camus H., Marini T.** Determination of tritiated formaldehyde in effluents from tritium facilities. — *Fusion Technology*, 1992, vol. 21, pp. 556—559.
5. **Belot Y., Camus H., Marini T., Raviart S.** Volatile tritiated organic acids in stack effluents and in air surrounding contaminated materials. — *J. of Fusion Energy*, 1993, vol. 12, pp. 71—75.
6. **Snell H., Pleasonton F.** The Atomic and molecular consequences of radioactive decay. — *J. of Physical Chemistry*, 1958, vol. 62, pp. 1377—1382.
7. **Speranza M.** Tritium for generation of carbocations. — *Chemical Reviews*, 1993, vol. 93, pp. 2933—2980.
8. **Pikaev A.K.** Modern radiation chemistry. Main principles. Experimental technique and methods. — M.: Nauka (Science), 1985. 375 p. (in Russian).
9. **Cacace F., Giranni G., Guarino A.** A tracer study of the reactions of ionic intermediates formed by nuclear decay of tritiated molecules. I. Methane- t_4 . — *J. of American Chemical Society*, 1968, vol. 88, pp. 2903—2907.
10. **Pikaev A.K.** Pulse radiolysis of water and aqueous solutions. — M.: Nauka (Science), 1965. 261 pp. (in Russian).
11. **Dorfman L.M., Mattraw H.C.** The exchange reaction of hydrogen and tritium. — *J. of Physical Chemistry*, 1953, vol. 57, pp. 723—725.
12. **Thompson S.O., Schaeffer O.A.** The role of ions in the radiation induced exchange of hydrogen and deuterium. — *J. of American Chemical Society*, 1958, vol. 80, pp. 553—558.
13. **Terao T., Back R.A.** The radiation-induced isotopic exchange in gaseous hydrogen-deuterium mixtures. — *J. of Physical Chemistry*, 1969, vol. 73, pp. 3884—3890.
14. **Kulazhenkova N.A., Larin I.K., Tal'roze V.L.** Radiolithium deuterium-hydrogen exchange is the fastest ion chain process. — *Reports of USSR AS*, 1972, vol. 207, pp. 129—132 (in Russian).

15. **Kreknin D.A., Ganchuk N.S., Golubkov A.N. et al.** The calculation of equilibrium molecular composition and time of the establishment of equilibrium in a mixture of three isotopes of hydrogen. — In coll.: Reports of International seminar «The potential of the Russian nuclear centers and ISTC in tritium technologies». Sarov, All-Russian Research Institute of Experimental Physics, 2000, pp. 225—238 (in Russian).
16. **Sazonov A.B., Magomedbekov E.P.** Hydrogen isotope equilibration induced by tritium radiation — ab initio approach to reaction kinetics. — *Fusion Science and Technology*, 2011, vol. 60, pp. 1383—1386.
17. **Souers P.C.** *Hydrogen Properties for Fusion Energy*. — Los Angeles: University of California Press, 1986. 392 p.
18. **Eyring G., Lin S.G., Lin S.M.** *Fundamentals of chemical kinetics*. Transl. from Engl. — M.: Mir (World), 1983. 527 p. (in Russian).
19. **Kulazhenkova N.A., Larin I.K., Tal'roze V.L., Chernovskiy S.M.** Gas-phase radiolithium deuterium-hydrogen exchange at a temperature 290—77 K. — *Khimiya vysokikh energiiy (High energy chemistry)*, 1978, vol. 12, pp. 14—19 (in Russian).
20. **Dorfman L.M., Hemmer B.A.** Ion-pair yield of the tritium-oxygen reaction. — *J. of Physical Chemistry*, 1954, vol. 22, pp. 1555—1558.
21. **Casaletto G.J., Gevantman L.H., Nash J.B.** *The Self-Radiation Oxidation of Tritium in Oxygen and Air*. U.S. Naval Radiological defense laboratory: San Francisco, 1962. Report NRDL-TR-565.
22. **Belovodskii L.F., Gaevoi V.K., Grishmanovskii V.I., Nefedov N.V.** Oxidation of tritium in air under the action of intrinsic radiation. — *Soviet Atomic Energy (English Translation)*, 1975, vol. 38, pp. 488—491.
23. **Belovodskiy L.F., Gaevoy V.K.** Contamination of structural materials by tritium. — In coll.: Reports of International seminar «Interaction of hydrogen isotopes with structural materials. IHISM-01». Sarov, All-Russian Research Institute of Experimental Physics, 2002, pp. 294—303 (in Russian).
24. **Sherman R.H., Taylor D.J., Honnell K.G., O'hira S., Kawamura Y., Okuno K.** Radiochemical reactions between tritium and humid air. — In: *Proc. IEEE/NPSS Symp. on Fusion Engineering*. San Diego, CA, USA, 1997.
25. **O'hira S., Hayashi T., Shu W., Yamanishi T.** Radiochemical characteristics of tritium to Be considered in fusion reactor facility design. — *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2007, vol. 272, pp. 575—581.
26. **Failor R.A., Souers P.C., Prussin S.G.** Reaction of T₂ and O₂ gas: a model. — *J. of Physical Chemistry*, 1986, vol. 90, pp. 5974—5984.
27. **Failor R.A., Souers P.C., Magnotta F., Prussin S.G.** Ozone production in the reaction of T₂ and O₂ gas: a comparison of experimental results and model prediction. — *J. of Physical Chemistry*, 1992, vol. 96, pp. 3742—3752.
28. **Failor R.A., Souers P.C., Prussin S.G.** Initial radiolysis effects on the of T₂—O₂ gas reaction. — *J. of Physical Chemistry*, 1988, vol. 92, pp. 429—433.
29. **Yang J.Y., Gevantman L.H.** Tritium β-radiation-induced isotopic exchange with water vapor. — *J. of Physical Chemistry*, 1964, vol. 68, pp. 3115—3119.
30. **Gill J.T., Ellefson R.E., Paulick R.P. et al.** Ammonia in tritium systems. — *Fusion Technology*, 1988, vol. 14, pp. 876—883.
31. **Heung L.K.** Tritiated ammonia formation. — *Fusion Technology*, 1995, vol. 28, pp. 1188—1193.
32. **Nguyen M.T., Nguyen T.L., Mebel A.M., Flammang R.** Azido-nitrene Is probably the N₄ molecule observed in mass spectrometric experiments. — *J. of Physical Chemistry A*, 2003, vol. 107, pp. 5452—5460.
33. **Pshezhetskiy S.Ya.** *Mechanism and kinetics of radiation-chemical reactions*. — M.: Khimiya (Chemistry), 1968. 368 p. (in Russian).
34. **Pshezhetskiy S.Ya., Dmitriev M.T.** *Radiation physical-chemical processes in the air medium*. — M.: Atomizdat, 1978. 184 p. (in Russian).
35. **Douglas D.L.** Tritium-carbon monoxide reaction. — *J. of Chemical Physics*, 1955, vol. 23, pp. 1558—1559.
36. **O'hira S., Nakamura H., Okuno K., Taylor D.J., Sherman R.H.** Beta-decay induced reaction studies of tritium by laser raman spectroscopy: T₂—CO-system. — *Fusion Technology*, 1995, vol. 28, pp. 1239—1243.
37. **O'hira S., Isobe K., Suzuki T., Oya Y., Nishi M.** Beta induced reaction study on T₂—CO-system. — *Fusion Engineering and Design*, 2000, vol. 49—50, pp. 905—914.
38. **Shu W.M., O'hira S., Suzuki T., Nishi M.F.** Radiochemical reactions between tritium oxides and carbon monoxide. — *Fusion Engineering and Design*, 2004, vol. 70, pp. 123—129.

39. **Sahasrabudhey R.H., Deshpande S.M.** Interaction of carbon monoxide and hydrogen under silent electric discharge: production of formaldehyde. Part II. Influence of temperature. — *Proceedings Mathematical Sciences*, 1950, vol. 31, pp. 317—324.
40. **Wilzbach K.E.** Tritium labeling by exposure of organic compounds to tritium gas. — *J. of American Chemical Society*, 1957, vol. 79, p. 1013.
41. **Riesz P., Wilzbach K.E.** Labeling of some C₆ hydrocarbons by exposure to tritium. — *J. of Physical Chemistry*, 1958, vol. 62, pp. 6—9.
42. **Evans E.** Tritium and its compounds. Transl. from Engl. — M.: Atomizdat, 1970. 312 p. (in Russian).
43. **Shishkov A.V., Neyman L.A., Smolyakov V.S.** Getting labeled organic compounds by atomic tritium. — *Uspekhi khimii (Chemistry advances)*, 1984, vol. LIII, pp. 1125—1151 (in Russian).
44. **Akulov G.P.** Ion-molecular reactions, initiated by tritium β -decay in tritium compounds. — *Uspekhi khimii (Chemistry advances)*, 1976, vol. XLV, pp. 1970—1999 (in Russian).
45. **Cacace F., Cipollini R., Ciranni G.** Reactions of He³H⁺ ions with gaseous hydrocarbons. II. Methane and ethane. — *J. of American Chemical Society*, 1968, vol. 90, pp. 1122—1126.
46. **Cacace F., Caroselli M., Cipollini R., Ciranni G.** Reactions of He³H⁺ ions with gaseous hydrocarbons. III. Cyclopropane, propane, isobutane and butane. — *Ibid.*, pp. 2222—2227.
47. **Cacace F., Ciranni G., Possagno E.** Reactions of He³H⁺ ions with gaseous hydrocarbons. IV. Cyclobutane, cyclopentane, and cyclohexane. — *Ibid.*, vol. 91, pp. 3131—3134.
48. **Cacace F., Guarino A., Speranza M.** Reactions of helium tritide ions with gaseous hydrocarbons. V. Cis- and trans-1,2-dimethylcyclopropane. Unambiguous evidence for gaseous protonated cyclopropanes. — *Ibid.*, 1971, vol. 93, pp. 1088—1091.
49. **Pratt T.H., Wolfgang R.** The self-induced exchange of tritium gas with methane. — *Ibid.*, 1961, vol. 83, pp. 10—17.
50. **Cacace F., Speranza M.** Proof of existence of cyclic C₄H₇⁺ ions in the dilute gas state. — *Ibid.*, 1979, vol. 101, pp. 1587—1589.
51. **Sazonov A.B., Ostroverkhova A.A., Magomedbekov E.P.** Quantum-chemical study of the interaction of HeT⁺ ion with cycloalkanes and products of their oxidation. — *Zhurnal fizicheskoy khimii (J. of physical chemistry)*, 2007, vol. 81, pp. 2217—2223 (in Russian).
52. **Cacace F., Caronna S.** Reactions of He³H⁺ ions with gaseous hydrocarbons. I. Toluene. — *J. of American Chemical Society*, 1967, vol. 89, pp. 6848—6854.
53. **Sazonov A.B.** Radiation-induced interaction of tritium with aliphatic hydrocarbons. Kinetics and mechanisms of reactions. — In coll.: *Materials of the V All-Russia conference (with invitation of specialists from CIS countries) «Actual problems of high energies chemistry»*. — M.: Printing house LC "Avtorit (Authority)", 2012, pp. 52—56 (in Russian).
54. **Umanskiy S.Ya.** Theory of elementary chemical reactions. — M.: Intellekt (Intelligence), 2009. 408 p. (in Russian).
55. **Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.** GAMESS program package. — *J. of Computational Chemistry*, 1993, vol. 14, pp. 1347—1363.
56. **Spanel P., Smith D.** SIFT studies of the reactions of H₃O⁺, NO⁺ and O₂⁺ with a series of alcohols. — *Intern. J. of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1997, vol. 141, pp. 375—388.
57. **Spanel P., Yufeng J., Smith D.** SIFT studies of the reactions of H₃O⁺, NO⁺ and O₂⁺ with a series of aldehydes and ketones. — *Ibid.*, pp. 25—37.

AUTHORS

Sazonov A.B. D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya square 9, 125047 Moscow, Russia; absazonov@mail.ru

Received 5 March 2013
Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Termoyadernyi sintez, 2013, vol. 36, issue 2, pp.25—50