

徐长林 孙树正 柳蕴刚 编译 柳蕴刚 钱桐焘 校

原子能出版社

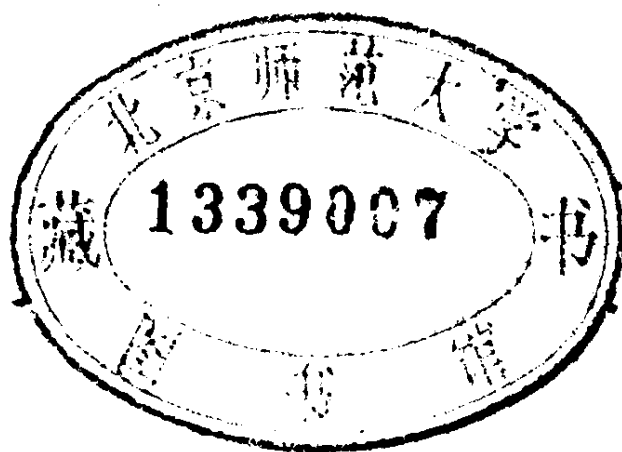
热原子化学



热 原 子 化 学

徐长林 孙树正 柳蕴刚 编译
柳蕴刚 钱桐焘 校

JY1187109



原 子 能 出 版 社

内 容 提 要

本书将国际上一些知名的热原子化学家近期发表的有关热原子化学方面的著作系统地编译在一起。全书共五章，分别叙述核转变过程的化学效应；气相和液相中核反冲产物的化学反应；固体中核转变过程的化学效应；热原子化学的实验方法和热原子化学的应用。

本书可供化学、物理和原子能方面的科技人员和高等院校有关专业师生阅读。

热原子化学

徐长林 孙树正 柳蕴刚 编译

柳蕴刚 钱桐焘 校

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

北京印刷一厂印刷

(北京市西便门)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售



开本 850×1168 $1/32$ · 印张 $13\frac{5}{8}$ · 字数 360 千字

1985年 4 月第一版 · 1985年 4 月第一次印刷

印数 1—3350 · 统一书号：15175·589

定价：1.95元

编 译 者 的 话

热原子化学是放射化学的一个分支，它研究核反应过程和放射性衰变过程产生的热原子的化学行为和化学反应。

所谓热原子，通常是指能量在 $1-100\text{eV}$ 左右的原子。热原子既可通过核转变过程产生，也可用非核方法（化学加速器产生的离子、激光、光分解等等）产生。

1934年，齐拉和却尔曼斯在研究中子辐照碘乙烷时发现，通过 (n, γ) 反应生成的放射性碘，由于其本身的反冲使碘与碳之间的化学键断开，游离的放射性碘可用简单的化学分离方法与母体分离，这就是著名的齐拉-却尔曼斯效应。

早期热原子化学研究，侧重于应用齐拉-却尔曼斯效应富集放射性核素和应用反冲标记法合成放射性标记化合物。嗣后，为了弄清热原子化学反应机制，展开了理论研究。Libby首先于1947年从简单的气体体系入手，应用碰撞理论建立了硬球碰撞模型；后来，Estrup和Wolfgang建立了热原子反应动力学理论。这些理论的建立，推动了热原子化学研究；随着近代固体物理学的发展，固体物理学家和热原子化学家互相配合，将固体物理学某些理论和近代物理实验方法（穆斯鲍尔谱法、微扰角关联、核共振荧光等等）应用到热原子化学研究中，使热原子化学研究得到了进一步的发展。最近，热原子化学已被应用到离子注入和辐射生物物理学研究中，并取得了某些成果。

应该说，现有的各种热原子化学反应的理论、模型，都还不够完善、不够成熟，有待于进一步发展和完善。

众所周知，核转变过程产生的反冲原子，在其产生的瞬间具有较高能量，它们又往往处于高电荷、高激发状态。此种高能、高电荷、高激发状态的反冲产物与周围介质的相互碰撞，使它逐

渐失去自身的能量，并发生中和和去激，当它们进入到热原子能区（ $1-100\text{eV}$ ）时，就可以发生许多从普通化学上说无法进行的新奇的化学反应，这正是热原子区别于热能化原子的地方。上述这些特性正是热原子化学在各个领域应用的基础。

正如本书第五章中所述的那样，热原子化学已经在富集放射性核素和合成标记化合物、无机化学、分析化学、地球化学、生命科学、半导体和能源科学等各个领域获得了应用，今后必将获得更为广泛的应用。

鉴于热原子化学是一个独特的化学领域，目前国内还没有一本全面介绍热原子化学的中文参考书籍，我们编译了国际上一些知名的热原子化学家近期发表的有关热原子化学方面的著作，以期读者对热原子化学有一个比较完整的了解。由于本书是由六本书的部分章节编译而成的，因此内容难免有一些重复，但全书在理论观点方面并无互相矛盾之处。

钱桐焘同志审校了第1章（除§7、§8外）及第5章的§6，其余是由柳蕴刚同志审校的。由于我们水平有限，书中一定会有不少错误，敬请读者批评、指正。

目 录

第 1 章 核转变过程的化学效应·····	1
§ 1 概述·····	1
§ 1.1 新生态原子的命运·····	1
§ 1.2 核转变过程化学效应的应用·····	2
§ 1.3 三个方面的发展·····	2
§ 1.3.1 高激发态产物的反应·····	2
§ 1.3.2 原子反应·····	3
§ 1.3.3 固体中的反应·····	3
§ 2 核转变过程的直接后果·····	3
§ 2.1 Z 发生改变的过程·····	4
§ 2.1.1 重带电粒子的发射和（或）吸收·····	4
§ 2.1.2 没有强反冲（ $<100\text{eV}$ ）的反应·····	5
§ 2.2 Z 不发生改变的过程·····	8
§ 2.2.1 具有强的核反冲过程·····	8
§ 2.2.2 内转换·····	8
§ 2.2.3 热中子俘获·····	9
§ 2.3 失能现象·····	11
§ 2.3.1 能量消散过程的步骤·····	11
§ 2.3.2 最后阶段的详细情况·····	12
§ 3 热原子化学·····	14
§ 3.1 热原子的产生及其电荷态·····	14
§ 3.2 热原子反应的鉴别·····	16
§ 3.2.1 不受温度影响·····	16
§ 3.2.2 产物性质·····	17
§ 3.2.3 清除剂·····	17

§ 3.2.4	慢化剂	17
§ 3.3	热原子反应的动力学理论	19
§ 3.4	反冲氟的热原子化学	23
§ 3.4.1	反应类型	24
§ 3.4.2	反应机制	25
§ 3.5	卤素的反冲化学	28
§ 3.5.1	体系的复杂性	28
§ 3.5.2	扩散和热原子反应	29
§ 3.5.3	卤素热原子反应的模式	30
§ 4	原子碳的化学	32
§ 4.1	反冲碳的来源	33
§ 4.2	原子碳与有机分子的反应	33
§ 4.2.1	嵌入C—H键	34
§ 4.2.2	嵌入C=C键	36
§ 4.2.3	氢原子的提取	36
§ 4.2.4	其它机制	36
§ 4.3	原子碳与无机分子的反应	36
§ 5	固体中热中子辐射俘获效应	37
§ 5.1	直接效应和后效应	37
§ 5.1.1	反冲和电离的作用	37
§ 5.1.2	辐照过的固体中存在的碎片	38
§ 5.1.3	含氧阴离子盐类	39
§ 5.1.4	其它体系	41
§ 5.2	退火过程	42
§ 5.2.1	热退火	43
§ 5.2.2	辐射退火	52
§ 5.3	影响退火的因素	55
§ 5.3.1	对热退火的影响	55
§ 5.3.2	对辐射退火的影响	58
§ 5.4	结论	59

§ 5.5 初始保留	60
§ 5.5.1 初始保留的组成	60
§ 6 其它核转变	61
§ 6.1 导致深度电离的核过程	61
§ 6.1.1 同核异能跃迁	62
§ 6.1.2 离子-分子反应	62
§ 6.2 穆斯鲍尔研究	63
§ 6.3 β 衰变	65
§ 6.4 碱金属氯化物中发生的核转变过程	68
§ 7 β 衰变和同核异能跃迁	71
§ 7.1 实验方法	72
§ 7.2 气体体系	72
§ 7.2.1 质谱法(电荷谱法)	73
§ 7.2.2 化学分离实验	74
§ 7.3 液相	76
§ 7.4 固相	78
§ 7.4.1 β 衰变以后形成的高氧化态	79
§ 7.4.2 同核异能跃迁	81
§ 7.5 结论	82
§ 8 裂变反冲化学	82
§ 8.1 气相反应	83
§ 8.1.1 卤素	83
§ 8.1.2 卤素以外的元素	84
§ 8.2 凝聚相反应	86
第 2 章 气体和液体中核反冲产物的化学反应	95
§ 1 实验技术	98
§ 1.1 气相	98
§ 1.1.1 样品的制备	98
§ 1.1.2 分析	99
§ 1.1.3 正比计数测量	100

§ 1.2 液相	101
§ 1.2.1 样品的制备	101
§ 1.2.2 分析	101
§ 2 理论	101
§ 2.1 反冲产物的慢化	101
§ 2.1.1 高能反冲产物	101
§ 2.1.2 低能反冲产物	105
§ 2.2 反应机制, 反应截面的计算	105
§ 2.2.1 硬球碰撞模型	106
§ 2.2.2 用轨道法计算	106
§ 2.3 反冲产物反应性的一般描述	109
§ 2.3.1 热原子反应的Estrup-Wolfgang动力学理论	110
§ 2.3.2 其它理论方法	113
§ 3 反冲氟的反应	113
§ 3.1 基本概念和结果	115
§ 3.1.1 反应	115
§ 3.1.2 立体化学问题	116
§ 3.1.3 反应性碰撞的持续时间	117
§ 3.1.4 清除剂	118
§ 3.1.5 相对反应性	119
§ 3.2 氟热原子反应的相对能量	121
§ 3.2.1 特定产物的相对能区的确定	121
§ 3.2.2 竞争反应, 反应性组分的混合物	123
§ 3.2.3 光解法产生H、D和T热原子	123
§ 3.2.4 用其它方法产生氟热原子	125
§ 3.3 反冲氟反应产生的激发产物	125
§ 3.3.1 分解成自由基	125
§ 3.3.2 通过分解和异构化形成分子产物	127
§ 3.3.3 激发自由基的分解	130
§ 3.4 同位素效应	132

§ 3.5 相效应·····	134
§ 3.5.1 脂肪族烃·····	134
§ 3.5.2 芳香族体系·····	135
§ 3.5.3 烷基化合物·····	136
§ 3.6 模型和机制·····	136
§ 3.6.1 立体模型·····	136
§ 3.6.2 提取反应和C—H键强度·····	137
§ 3.6.3 惯性效应·····	138
§ 3.6.4 热原子的能量·····	139
§ 4 反冲氟·····	140
§ 4.1 实验方法·····	140
§ 4.1.1 一般技术·····	140
§ 4.1.2 ^{18}F 总产量的估计·····	141
§ 4.1.3 清除剂·····	141
§ 4.2 实验结果, ^{18}F 热原子化学·····	142
§ 4.2.1 与全氟烃反应·····	142
§ 4.2.2 与烃的反应·····	143
§ 5 反冲氯·····	146
§ 5.1 反冲氯的反应·····	146
§ 5.1.1 与烷烃和烷基化合物进行的反应·····	146
§ 5.1.2 与烯烃的反应·····	150
§ 5.1.3 与芳香族化合物的反应·····	150
§ 5.2 反应机制·····	151
§ 6 反冲溴·····	151
§ 6.1 反冲溴的反应·····	153
§ 6.1.1 气相·····	153
§ 6.1.2 液相·····	155
§ 6.2 反应过程·····	160
§ 7 反冲碘·····	162
§ 7.1 气相中反冲碘的反应·····	163

§ 7.1.1 与烃的反应	163
§ 7.1.2 与卤代烷的反应	164
§ 7.2 液相中反冲碘的反应	165
§ 7.2.1 与烃的反应	165
§ 7.2.2 与卤代烷的反应	167
§ 7.2.3 芳香族化合物体系中的反应	169
§ 7.3 反冲碘反应中的反应粒子	171
§ 8 液相热原子反应	173
§ 8.1 有机凝聚相	173
§ 8.1.1 碰撞的稳定作用	173
§ 8.1.2 笼效应	173
§ 8.2 无机液体体系	181
§ 8.2.1 有机金属化合物溶液	181
§ 8.2.2 过渡金属络合物溶液	187
§ 8.2.3 冻结溶液	193
第 3 章 固体中核转变过程的化学效应	209
§ 1 无机固体热原子化学问题	209
§ 2 物理研究	216
§ 3 分子碎裂能量的直接测定	218
§ 4 含氧阴离子的 (n, γ) 反应	219
§ 4.1 高锰酸盐和高铈酸盐	219
§ 4.2 卤酸盐	221
§ 4.3 磷酸盐	222
§ 4.4 铬酸盐	224
§ 4.5 亚硒酸盐和硒酸盐	231
§ 4.6 其它含氧阴离子盐和氧化物	232
§ 4.7 硫代络合物	233
§ 5 金属络合物中 (n, γ) 反应的化学效应	233
§ 6 卤素阴络离子 (n, γ) 反应的化学效应	236
§ 7 有机金属化合物中 (n, γ) 反应的化学效应	239

§ 8	金属酞菁中 (n, γ) 反应的化学效应	241
§ 9	退火与固态交换	249
§ 10	双重络合物 (Double Complex) 中 (n, γ) 反 应的化学效应	253
§ 11	退火动力学和机制	254
§ 12	同核异能跃迁的化学效应	257
§ 13	β 衰变的化学效应	267
§ 14	引起很大反冲的核反应的化学效应	270
§ 15	简单氯化物中的核转变过程	273
§ 15.1	磷	273
§ 15.2	硫	276
§ 16	反冲效应在富集放射性产物方面的应用	277
§ 17	离子注入的化学研究	280
§ 17.1	离子注入	280
§ 17.2	某些复杂固体的离子注入	284
§ 17.3	简单的极性固体中的离子注入	287
§ 17.4	离子注入产物和中子辐照产物行为上的差异	289
§ 17.5	射程的影响	292
§ 17.6	离子注入用于制备	293
§ 17.7	催化效应	293
第 4 章	热原子化学实验方法	309
§ 1	放射化学分离方法	309
§ 1.1	气相: 放射性气体色谱法	309
§ 1.1.1	柱分离	310
§ 1.1.2	再循环法	312
§ 1.1.3	双柱法	312
§ 1.1.4	放射性的测定	313
§ 1.1.5	计数气体混合物的选择	316
§ 1.1.6	探测效率的变化	316
§ 1.2	凝聚相	317

§ 1.2.1	离子交换	318
§ 1.2.2	纸上电泳	319
§ 1.2.3	柱色谱	320
§ 1.2.4	溶剂萃取	321
§ 1.2.5	沉淀	321
§ 1.2.6	升华	321
§ 2	热原子化学中的物理方法	322
§ 2.1	超精细相互作用	324
§ 2.2	穆斯鲍尔谱法	325
§ 2.2.1	标记和掺杂穆斯鲍尔源	326
§ 2.2.2	辐照过的源和在线实验	327
§ 2.3	微扰角关联 (PAC)	329
§ 2.3.1	对标记源进行微扰角关联测定	332
§ 2.3.2	(n, γ) 反冲产物的微扰角关联测定	334
§ 2.4	核衰变速率的改变	334
§ 2.5	核共振荧光	337
§ 2.6	β 衰变中的光激发	340
第 5 章	热原子化学的应用	345
§ 1	在无机化学、分析化学和地球化学中的应用	345
§ 1.1	在无机化学和分析化学中的应用	345
§ 1.1.1	富集放射性同位素的生产	346
§ 1.1.2	无机化合物的反冲合成	346
§ 1.1.3	分析应用	349
§ 1.2	在地球化学中的应用	351
§ 2	在物理化学中的应用	353
§ 2.1	测定动力学参数	353
§ 2.2	离子-分子反应	356
§ 2.2.1	氚衰变产生的离子	356
§ 2.2.2	卤素离子	358
§ 2.2.3	^{14}C 衰变产生的离子	359

§ 3 在生物化学和核医学中的应用	360
§ 3.1 放射性药物	360
§ 3.2 标记方法	361
§ 3.2.1 碳-11	363
§ 3.2.2 氟-18	364
§ 3.2.3 氮-13	364
§ 3.2.4 氧-15	365
§ 3.3 生物效应	366
§ 4 热原子化学在与能源有关的研究中的应用	370
§ 4.1 裂变反应堆	370
§ 4.1.1 稀有气体的释出	370
§ 4.1.2 氟的释出	374
§ 4.1.3 碘的释出	377
§ 4.2 聚变反应堆	378
§ 4.2.1 氟的回收	380
§ 4.2.2 材料工艺	380
§ 5 和热原子化学有关的当前课题和将来的方向	382
§ 5.1 激光分离同位素和热原子化学	383
§ 5.2 NEE T 和同位素分离	385
§ 5.3 介子和热原子化学	387
§ 6 齐拉-却尔曼斯效应用于同位素生产	390
§ 6.1 在生产中采用齐拉-却尔曼斯效应的理由	391
§ 6.2 分离放射性反冲核素的方法	392
§ 6.2.1 再沉淀	392
§ 6.2.2 吸附	393
§ 6.2.3 蒸馏或升华	393
§ 6.2.4 溶剂萃取	393
§ 6.2.5 离子交换	393
§ 6.2.6 电泳	394
§ 6.2.7 气相色谱	394

§ 6.2.8	用周围基体俘获反冲原子.....	394
§ 6.2.9	挥发性化合物的生成.....	395
§ 6.3	文献中的特殊例子.....	395
§ 6.4	一般性观察结果.....	396
§ 7	通过 β 衰变的无机合成.....	397
§ 7.1	β 衰变作为一种氧化过程.....	406
§ 7.2	通过 β 衰变合成惰性气体化合物.....	407
§ 7.2.1	氮的化合物.....	407
§ 7.2.2	氙的化合物.....	408

第 1 章 核转变过程的化学效应*

§ 1 概 述

§ 1.1 新生态原子的命运

核转变过程可能具有深刻的、而且性质上又是很不相同的化学效应，因此，必须对我们这一课题规定一个严格的范围。核转变过程中释放出来的能量是以所生成的粒子的动能、电磁辐射、电离、激发电子和其它形式的激发等形式表现出来的。其中大部分能量消散在初级粒子和次级粒子径迹周围的介质中，产生通常的辐射分解变化。另外，包含有转变核的离子或原子，本身又是高度活泼的，能够进行许多有意义的新奇的反应。如果核转变产物是放射性的，那它就可以作为它本身的示踪剂，因而能够很容易追踪它所参加的反应。以上这些效应，决定着核转变过程中有关原子的命运，是这一研究领域的首要研究方面。

虽然辐射化学亦是核转变的一种结果，但通常还是将它与核转变过程分开来进行研究。这样做是合理的，因为通过其它手段（例如加速器），也能研究这种本质上相似的辐射的化学效应。因此，我们常说的“核转变过程的化学效应”，只限于研究核转变过程新生态产物的命运。

* 本章除另有注明外，译自 Yaffe, L., Ed., 《Nuclear Chemistry》Vol 2, chapter 8, A. G. Maddock, and R. Wolfgang, “The Chemical effects of Nuclear Transformations”。

§ 1.2 核转变过程化学效应的应用*

自从1934年齐拉 (S zillard) 和却尔曼斯(Chalmers)^[1] 发现碘乙烷通过热中子辐射俘获使碳-碘键断裂的现象以后,人们对核转变过程化学效应的应用的主要兴趣,是利用(n, γ)过程的反冲效应制备高比放射性核素和反冲标记法制备标记有机化合物。稍后,又利用此种效应直接放射合成 (Radio synthesis) 复杂的标记分子,其中,利用 β 衰变过程直接合成许多一般用化学方法无法合成的无机化合物是很有意义的工作。

近年来,随着近代科学技术的不断发展,核转变过程化学效应在固体物理学、材料科学、生命科学等学科中的应用愈来愈引起人们的注意。利用同核异能跃迁过程的化学效应进行同位素分离,是一项很有发展前景的有意义的工作,因为这个题目在文中及本文后面的章节中已有介绍^[1,2],因此,在这里就不再进一步论述了。

§ 1.3 三个方面的发展

最近几年,核转变过程的化学效应的研究,在三个不同的、有明确界限的部分受到了人们最密切的注意。

§ 1.3.1 高激发态产物的反应

核转变过程常常产生处于高平动状态或高内能状态的产物,这种产物用其它方法是很难、甚至是不可能产生的。对于此类实体的性质的了解,可能非常有助于我们弄清某些基本反应的机制。例如,紧接着某些核转变的反冲,可能赋予原子以很高的动能,人们可以运用它们来研究大量未知的“热原子”化学反应,这些“热原子”化学反应,是在远高于通常热能反应的阈能或活化能的

* 本节经译者改写。——译者注