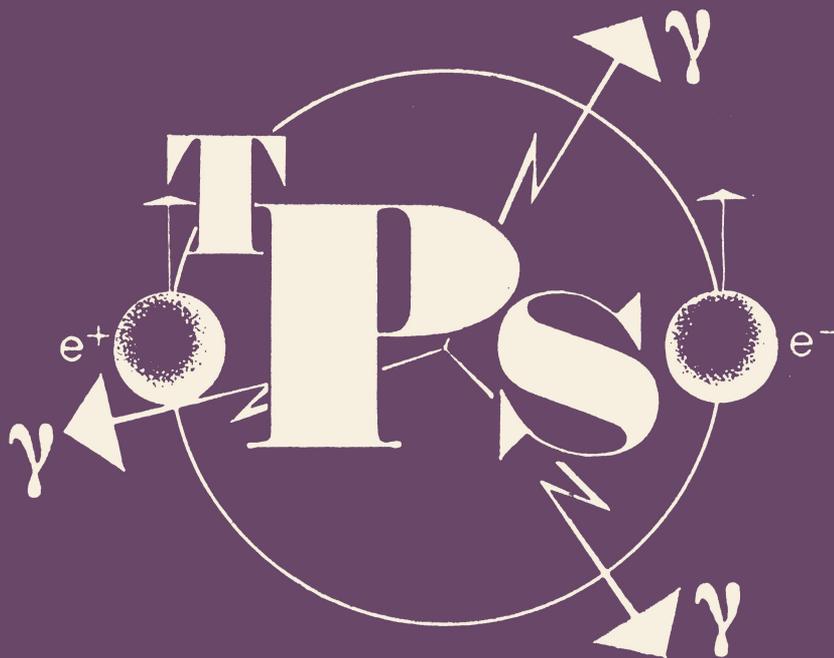


НОВОЕ
В ЖИЗНИ, НАУКЕ,
ТЕХНИКЕ

ЗНАНИЕ



В. И. Гольданский
НА ГРАНИЦЕ
ФИЗИКИ
И ХИМИИ

5/1972

СЕРИЯ
ФИЗИКА

В. И. Гольданский,

член-корреспондент АН СССР.

**НА ГРАНИЦЕ
ФИЗИКИ
И ХИМИИ**

Издательство «Знание»
Москва 1972

Гольданский Виталий Иосифович

Г63 На границе физики и химии. М., «Знание», 1972.
32 стр. (Новое в жизни, науке, технике. Серия «Физика», 5).

В брошюре освещены научные успехи, достигнутые при исследовании явлений, пограничных между физикой и химией — двумя важнейшими разделами современного естествознания. Автор рассказывает о физических методах воздействия на химические процессы, о новом могущественном методе исследования — эффекте Мессбауэра и, наконец, об успехах в физике и химии позитрония — самого легкого из известных атомов.

2-5-4

541

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Физические методы стимулирования химических процессов .	5
Эффект Мессбауэра	13
Самый легкий атом	25

Виталий Иосифович Гольданский

НА ГРАНИЦЕ ФИЗИКИ И ХИМИИ

Редактор И. Б. Файнбойм. Худож. редактор В. Н. Конюхов.
Обложка Л. П. Ромасенко. Техн. редактор Г. И. Качалова.
Корректор А. А. Пузакова.

А 01559. Сдано в набор 29/II 1972 г. Подписано к печати 13/IV 1972 г. Формат бумаги 60×90/16. Бумага типографская № 3. Бум. л. 1,0. Печ. л. 2,0. Уч.-изд. л. 1,95. Тираж 48 370 экз. Издательство «Знание». Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4. Заказ 529. Типография Всесоюзного общества «Знание», Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.
Цена 6 коп.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Пограничная романтика... сегодня эти слова связываются в нашем воображении не только с напряженной тишиной тысяч километров вдоль неприступных гор, бурных рек и глухих лесов, но и с победным наступлением сил научно-технической революции.

Это наступление имеет свою стратегию и тактику, свои долгие годы разведки, накопления сил и подготовки штурма, свои незабываемые дни атак и победоносных прорывов. И чаще всего эти прорывы происходят на стыке фронтов, на границе между науками, между разными областями знаний.

Сегодня существуют две самые главные такие границы, на которых человечество вправе ждать в ближайшем будущем подлинно великих событий: биология — физика и биология — химия.

Студентом или начинающим научным сотрудником я стал бы, наверно, всеми мыслями и силами стремиться на одну из этих границ. Но сейчас на мою долю уже досталась «служба» на границе физики и химии. Об отдельных участках этой границы и пойдет речь в последующих статьях.

Ни один из этапов развития физики не проходил бесследно для химии. Возникновение молекулярной физики, учения о теплоте, а потом об электричестве привело к появлению «классической» физической химии — химической термодинамики, теории растворов, коллоидной химии, электрохимии, химии поверхностных явлений. В нашем столетии атомная физика и электроника послужили фундаментом современной химической физики и, особенно, химической кинетики — науки о скорости и механизме химических реакций.

Не могли, конечно, не повлиять на химию и такие важнейшие области физики, как ядерная физика и детище второй половины XX века — физика элементарных частиц, со всем богатейшим арсеналом технических средств, экспериментальных методов, теоретических идей и представлений.

Достаточно напомнить, что именно на этом пути было найдено истолкование величайшего открытия химии XIX века — периодического закона Д. И. Менделеева.

Радиохимия, радиационная химия, активационный анализ, ядерная химия, методика меченых атомов — вот далеко не полный перечень того нового, что возникло и выросло на глазах двух-трех поколений, в основном за последние тридцать лет.

Тщетной была бы попытка рассказать сколько-нибудь содержательно обо всех этих новых направлениях науки в рамках маленькой брошюры. Ограничимся лишь некоторыми проблемами

Определяя ядерную химию как науку о взаимных связях и взаимном влиянии превращений атомных ядер и элементарных частиц и свойств их молекулярного и кристаллического окружения, следует различать два аспекта таких взаимных связей.

С одной стороны, возникают и широко изучаются многочисленные химические последствия ядерных превращений — появление «горячих» (с большой кинетической энергией) и возбужденных атомов, радикалов и

молекул, «встряска» электронных оболочек, одно- и многократная ионизация, образование разного рода дефектов кристаллических решеток с последующим их удержанием или отжигом, кратковременных, хотя подчас и весьма сильных локальных разогревов. Здесь ядерная химия соприкасается с радиационной,

Другая сторона ядерной химии, которой главным образом и посвящены статьи этой брошюры,— это как химические и кристаллические свойства вещества влияют на разные характеристики превращений ядер и элементарных частиц. Главное, что интересует здесь химиков,— можно ли (и как именно) превратить наблюдения радиоактивного распада ядер и гибели элементарных частиц в источник новой химической информации, новых сведений о химическом строении, о химических процессах. Оказывается, что да, можно! При этом химические задачи надо решать ядерными методами, позволяющими проследить за судьбой отдельных частиц, ядер, атомов. Понятно, что для успешного развития ядерной химии и использования ее методов и аппаратуры надо, чтобы химики ясно представляли себе, что именно они могут получить от физиков-ядерщиков и ставили перед ним соответствующие задачи, а ядерщики ясно представляли себе, в решении каких задач они могут быть полезны химикам и шире пропагандировали бы свои возможности.

Приводимая здесь таблица в очень сжатой и схематичной форме показывает, сколь многообразны влияния химических и кристаллических превращений ядер, частиц или внутренних электронных оболочек атомов. Как далеко ушла наука от привычных нам со школьной скамьи утверждений, что на радиоактивность не влияют никакие внешние условия, ни давление, ни температура, ни химические свойства среды! Оказывается, что все дело в том, с какой полнотой и точностью наблюдаются свойства радиоактивных ядер или распадающихся частиц.

Физический процесс	Характер химического и (или) кристаллического влияния
Захват орбитальных электронов ядрами	Изменение скорости захвата
Изомерные ядерные переходы	Изменение скорости переходов, коэффициентов внутренней конверсии, энергии γ -квантов
Каскадные ядерные переходы	Изменение угловой корреляции каскадных частиц и квантов
Аннигиляция позитронов	Изменение времени жизни позитронов, числа и угловой корреляции аннигиляционных γ -квантов
Распад μ^+ -мезонов	Изменение остаточной поляризации μ^+
Распад μ^- -мезонов	Изменение времени жизни μ^- и вида мезорентгеновских спектров
Распад π^- -мезонов	Изменение вероятности перезарядки $\pi^- + p \leftarrow \pi^0 + n$
Испускание рентгеновских лучей	Изменение энергии излучаемых рентгеновских квантов
Поглощение рентгеновских лучей	Возникновение тонкой структуры краев спектров поглощения
Испускание фотоэлектронов с внутренних оболочек и Оже-электронов	Изменение энергии электронов (за счет изменения потенциалов ионизации)

Как видно, круг явлений физики ядер и элементарных частиц, пригодных для использования химиками, очень и очень широк. А ведь мы говорим лишь о превращениях частиц, ядер или околоядерных электронных оболочек, т. е. исключаем из своего поля зрения ядерный магнитный и квадрупольный резонансы — эти важнейшие ветви радиоспектроскопии, нейтронную дифракцию — уникальный метод современной кристаллографии, динамическую поляризацию ядер в химических реакциях — новейшее мощное оружие химической кинетики и многое другое.

В полном своем объеме только одна тема «Ядерные методы в структурной химии и химической кинетике» заняла бы многие тома. Мы не посягаем здесь даже на всю ядерно-химическую часть этой темы. В статье «Эффект Мессбауэра» речь пойдет о химическом и кристаллическом влиянии на энергию испускаемых при ядерных изомерных переходах гамма-квантов, о замечательном открытии немецкого физика Р. Мессбауэра, позволившем измерять малейшие изменения энергии гамма-квантов, о многочисленных химических применениях этого открытия. В других статьях вы прочтаете об очень своеобразном процессе физики элементарных частиц — аннигиляции позитронов (с электронами), и о том, как этот процесс тоже стал для химиков новым орудием исследования.

Область науки, о которой говорится в этой брошюре, быстро развивается, ширится, обновляется. Поэтому хотелось бы посоветовать всем тем, кто заинтересуется этой областью — следите и дальше за всеми ее новостями.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СТИМУЛИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Два первых физических метода стимулирования химических реакций появились в прошлом веке. На их основе возникли фотохимия и такое важное направление теоретической и прикладной химии, как электрохимия. В наше время известно большое число новых, быстро развивающихся физических методов, из которых одни имеют пока чисто теоретическое значение, другие уже нашли более или менее массовое прикладное применение. Особенно это относится к радиационной химии и к плазмохимии.

Основная теоретическая задача радиационной химии — изучение элементарных процессов в газовой и конденсированной фазах, их специфики, обусловленной образованием сильно надравновесных концентраций ионов, радикалов, электронов, горячих и возбужденных атомов и молекул. В этом смысле радиационная химия является модельным направлением химии высоких энергий, ее результаты существенны и для плазмохимии, и химии ионосферы, и химии высоких температур. Наиболее сложным, пожалуй, является изучение первичных процессов взаимодействия излучения с веществом — возникновения ионов и электронов, поляризации окружающей среды «сухим» электроном, сольватации электронов, реакций сольватированных электронов.

Сейчас одна из важнейших задач химии вообще — изучение чрезвычайно быстрых реакций, природы очень короткоживущих промежуточных продуктов. Для решения этой задачи необходимы мощные и короткодействующие источники, вызывающие реакцию излучений. Использование флеш-фотолиза позволило выйти в фотохимии в область 10^{-6} — 10^{-8} сек и принесло в 1967 г. Нобелевские премии по химии двум английским ученым Р. Норриус и Дж. Портеру и одному западногерманскому — М. Эйгену. За рубежом, особенно в США, уже довольно широко ведутся работы по радиационной химии с ускорителями, дающими наносекундные (10^{-9} сек) импульсы. Советские ученые в работах с позитронами вошли в область 10^{-9} — 10^{-10} сек, но ускорительных экспериментов такого типа у нас пока не было. Между тем именно в нашей стране покойным В. И. Векслером был выдвинут новый принцип когерентного ускорения, позволяющий создать так называемые «смокатроны» и наиболее эффективно получать мощные пикосекундные (10^{-12} сек) импульсы.

В плазмохимии особое значение имеет изучение фундаментальных для кинетики плазмохимических реакций закономерностей нарушения равновесного распределения быстрой химической реакцией и обратного влияния возникающего распределения на скорость реакции. Сюда же примыкает и исследование закалки данного состава смеси как функции пространства, времени и условий ее проведения. Таким образом, речь идет о построении научных основ плазмохимической технологии и вместе с тем об изучении и промышленном использовании разных конкретных плазменных процессов неорганической и органической химии (переработка природного газа и нефтей для получения технического водорода, ацетилена, синильной кислоты, олефинов и т. д.; получение двуокиси титана, окиси кремния, арсенида галлия, чистых и сверхчистых полупроводниковых материалов, тугоплавких металлов и т. п.).

С плазмохимией граничит химия высоких температур. Типичным примером экспериментальной методики в этой области химии являются опыты с пропусканием ударных волн через газы, используемые для изучения химических реакций при температурах от ~ 700 до $20\,000^\circ\text{K}$. Эта методика позволяет определять константы скоростей основных стадий сложных реакций с характерными временами 10^{-6} — 10^{-3} сек и вместе с тем оценивать эффективную энергию активации контролирующей стадии процесса. Несколько упрощая вопрос, можно сказать, что в данном случае речь идет о той же области температур, что и ионные температуры плазмы, но о термодинамически равновесных или квазиравновесных системах. Термодинамические методы анализа высокотемпературных процессов позволили успешно решить ряд задач, каса-

ющихся подбора оптимальных теплоносителей, конструктивных материалов и др.

Однако еще много предстоит сделать для расширения применений термодинамических методов анализа собственно, и прикладной химии. Такое использование требует знания термодинамических свойств всех основных компонентов изучаемого процесса в широком интервале температур. Между тем, исследования этих свойств прямыми калориметрическими методами ведутся пока в недостаточном масштабе. Особенно это относится к очень низким и очень высоким температурам и к прецизионным измерениям так называемых ключевых термодинамических величин. Недостаточно развиваются и квантовомеханические методы расчета молекулярных констант.

До последнего времени основными объектами исследований в области химии высоких температур были соединения элементов первых трех периодов. Весьма важной задачей ближайшего будущего представляется всестороннее изучение соединений переходных металлов, лантанидов и актинидов. Оно должно включать опыты по масс-спектрометрии паров соединений переходных металлов с одним, двумя и тремя элементами; изучение электронных, колебательных и вращательных спектров таких соединений; определение энергий их диссоциации, теплот сублимации; фазовый анализ (для конденсированного состояния).

Важнейшей задачей теоретической химической кинетики, решение которой имеет первостепенное значение и для химии высоких температур, и для плазмохимии, и вообще для изучения превращений во всяких неравновесных системах (а химия будущего — это в значительной мере именно химия неравновесных систем), является количественное определение констант скорости химических реакций с той же степенью полноты, с какой определяются сечения разных реакций в ядерной физике. То, что принято называть константой скорости химической реакции, на самом деле есть произведение сечения реакции, произвольно принимаемое за константу, и скорости взаимодействующих частиц, усредненной по максвелловскому распределению. Между тем, чтобы научиться рассчитывать скорости любых процессов в любых неравновесных системах, надо знать зависимость сечения химических реакций от кинетической и внутренней энергии взаимодействующих частиц, от углов между направлением сближения молекул и их осями. Из этого следует необходимость создания и использования разных методов исследований взаимодействий пучков ионов, атомов, молекул, сооружения установок, выполняющих те же функции, что и ускорители в ядерной физике и потому называемых химическими ускорителями. Создание таких ускорителей — с перезарядкой ионных пучков, с газодинамическим разгоном в сверхзвуковых струях, с ускорением нейтралей в

лазерном луче и т. д., а также с возбуждением внутренней энергии действием света, СВЧ и др.— привлекает во всем мире живой интерес. Необходимо значительно расширить ассортимент и масштаб подобных исследований, особенно в наиболее интересной области энергий — электрон-вольт и долей электрон-вольта.

Создание разных способов получения моноэнергетических (особенно поляризованных) молекулярных пучков, систематическое исследование с их помощью сечений химических реакций и выполнение соответствующих расчетов — одна из ключевых проблем современной теоретической химии — будет иметь фундаментальное значение и для решения множества прикладных задач, связанных с различными химическими процессами.

Здесь уместно кратко сказать о химии низких температур. Опыты последних лет показали, что, вопреки ожиданиям, основанным на экстраполяции по закону Аррениуса данных для «обычных» температур, полное замораживание химической реакционной способности не наступает ни при температурах в несколько десятков градусов (по абсолютной шкале), ни даже при температурах жидкого гелия. Реакции происходят с вполне измеримой, подчас удивительно большой скоростью в окрестностях разных фазовых переходов, а иногда, по всей видимости, и тогда, когда такие переходы отсутствуют. Вступают в действие новые, подлежащие всестороннему изучению механизмы химических реакций. Например, согласно гипотезе Н. Н. Семенова, процесс полимеризации может быть обусловлен движением экситона в матрице твердого мономера. Низкие температуры часто позволяют обеспечить высокую селективность химического процесса. Так, гидрогалогенирование олефинов в смеси сжиженных газов или в суспензии замороженного газа в сжиженном идет быстро и притом целиком по правилу Марковникова, т. е. по ионному механизму. В силу сказанного проблемы химических твердофазных реакций при очень низких температурах также представляют не только теоретический (притом и для химии для физики твердого тела), но и прикладной интерес.

Возвращаясь к высоким температурам, заметим, что разогрев системы может играть существенную роль и при таких методах инициирования химических реакций, как действие СВЧ-излучения и мощных лазерных пучков. Так, подбор длины волны по данным ряда опытов последнего времени существен только для обеспечения нужного (большого или меньшего) поглощения СВЧ-излучения средой; воздействие же излучения оказывается по механизму тепловым и позволяет описывать процесс в рамках обычной, а не неравновесной микрокинетике.

Проводятся также исследования действия СВЧ-излучения

на биохимические, биологические процессы, например на гемопротейны (гемоглобин и др.) с применением достаточно мощных источников монохроматических излучений миллиметрового и субмиллиметрового диапазона.

Желательно продолжать эксперименты по изучению воздействия СВЧ на сравнительно простые соединения, входящие в состав биологических макромолекул, на жидкие кристаллы, фазовые переходы.

В последнее время в литературе довольно широко обсуждался вопрос о перспективах использования химического действия лазерного излучения. Но коль скоро речь зашла о химическом действии света, хотелось бы коснуться общих проблем фотохимии. Фотохимия находится в фазе нового расцвета — за последние 5 лет появилось более десятка монографий по этому разделу химии, выходят в свет специальные журналы и ежегодники. Резкое возрастание интереса к фотохимии обусловлено выявлением связи фотохимических свойств молекул с их спектральными и люминесцентными характеристиками, установлением важной роли триплетных состояний в органической фотохимии, созданием и развитием импульсного (флеш)-фотолиза, появлением новой области фотохимии — двухквантовой фотохимии (речь идет не о многофотонных лазерных переходах, а о последовательности двух актов поглощения квантов света).

Особенно развилась фотохимия сложных органических и биохимических соединений: исследованы многочисленные реакции разных классов, в том числе интересные стереоспецифические синтезы (примером может служить получение витамина *D* и некоторых других фармацевтических продуктов). Имеются определенные успехи в промышленном внедрении таких процессов, как фотохлорирование и фотосульфохлорирование, фотонитрозирование циклогексана (получение сырья для производства капролактама), фотохимическое модифицирование полимеров.

В ближайшие годы следовало бы уделить максимум внимания следующим направлениям фотохимических исследований:

фотохимия простых молекул в газовой фазе в области вакуумного ультрафиолета (это существенно для понимания процессов в верхних слоях атмосферы — под действием солнечной радиации и для радиационной химии);

флеш-фотолиз с использованием мощных коротких (10^{-9} сек и меньше) импульсов света (такие исследования необходимы для изучения первичных фотохимических элементарных процессов);

органическая фотохимия (задачи тонкого синтеза и создания крупнотоннажных фотохимических процессов, фото-

хромные системы, светочувствительные пластики и др.) и биоорганическая фотохимия;

фотохимические процессы в «жестких» средах с затрудненной диффузией, для которых характерны двухквантовые процессы (действием света можно обратимо изменять оптические, электрические и магнитные свойства таких систем);

фотохимическое использование солнечной энергии — в частности исследования, направленные на создание систем, осуществляющих аналогичные фотосинтезу процессы.

Возвращаясь к химическому использованию лазеров, можно выразить уверенность в том, что применение лазеров в химии как приборов для исследований или автоматического контроля технологических процессов и качества продукции будет происходить в ближайшие годы все нарастающими темпами. Хорошим тому подтверждением является использование лазеров как наиболее мощных источников коротких световых импульсов в уже упоминавшемся флеш-фотолизе. Лазерные источники открывают перспективы изучения элементарных процессов фотохимии в интервалах времени до 10^{-12} — 10^{-13} сек после поглощения света. Наряду с флеш-фотолизом лазеры могут служить источниками для флеш-пиролиза и импульсных плазменных экспериментов. Кроме того, успех применения голографических методов анализа горения отдельных капель и горючих смесей говорит о том, что голография с опорным лазерным пучком может стать действенным методом анализа быстропротекающих реакций.

Что же касается использования лазеров для осуществления химико-технологических процессов, то здесь следует иметь в виду два возможных типа действия лазерного излучения — фотохимическое и тепловое. Пока более очевидным является вариант теплового действия — быстрого нагрева значительных объемов относительно прозрачных сред, особенно газов, длинными лазерными искрами или установками типа лазерного плазмотрона. Но с ним могут конкурировать и другие методы нагрева, в том числе нагрев электронными пучками, СВЧ-токами, в электроразрядной плазме.

В фотохимии применение лазеров привело к созданию целой новой области, основанной на многофотонном поглощении света, которую по аналогии с оптикой можно назвать нелинейной фотохимией. Нашими физиками и химиками обнаружены и изучены многофотонная ионизация и возбуждение молекул или многофотонная фотоэмиссия электронов из металлов в раствор. Научный интерес и перспективность подобных исследований несомненны. Так, наблюдение фотоэмиссии под действием очень мощных и коротких (до 10^{-12} сек) импульсов — это уникальный по своим возможностям путь определения поляризационного средства среды к «сухому»

электрону и скоростей переноса заряда в реакциях с участием сольватированного электрона.

Что касается прикладного значения лазерной фотохимии, то многие надежды связываются здесь с узостью линии излучения лазера, с его когерентностью и высокой плотностью энергии. В ближайшие годы в лазерно-химические исследования, несомненно, будет включено изучение механизма инициируемых светом лазера химических процессов различного типа (например, радикального или ионного), в том числе многофотонных процессов, а также взаимодействия лазерных пучков с промежуточными продуктами химических реакций.

Из большого числа других различных направлений физического стимулирования химических процессов остановимся еще на химии высоких давлений и механохимии. Под высокими давлениями мы понимаем здесь килобары и выше, ибо давления в сотни бар и ниже стали уже вполне освоенной областью.

Известно, что благодаря применению высоких давлений удалось синтезировать такие ценные вещества, как алмазы, кубический нитрид бора (абразив), уплотненный кремнезем и т. д., успешно полимеризовать этилен. Использование высоких давлений позволило выяснить механизм ряда химических реакций и фазовых превращений, получить ценные термодинамические данные, важные для уравнений состояния сильно уплотненных веществ. В ближайшие годы в этой области можно ожидать исследований, направленных на создание сверхпрочных термо- и коррозионностойких веществ, специальных полупроводников, сегнетоэлектриков, сверхпроводников — в неорганической химии, а в органической — на осуществление разных реакций полимеризации (в частности, действием давления и сдвига), в том числе трудно полимеризуемых мономеров (полициклические ароматические углеводороды, хиноны и т. д.) и реакций с жесткими «стерическими требованиями» (т. е. пространственно затрудненных). Специфический интерес (особенно для наук о Земле) представляет моделирование условий синтеза природных объектов и их аналогов.

Механохимия включает фактически не менее пяти подразделов — реакции под действием ультразвука, трибохимию (процессы при механическом истирании, разрушении, поверхностной обработке), криолиз (реакции при замораживании), химию ударных волн и превращения при одновременном действии давления и сдвига.

Остановимся несколько подробнее на химических превращениях в конденсированной фазе под действием ударных волн (УВ).

Такое действие включает в себя весьма кратковременное ($\lesssim 10^{-5}$ сек), но сильное (до нескольких миллионов атмос-

фер — мегабар) сжатие вещества во фронте волны и разогрев (много меньший, однако, чем при прохождении УВ в газовых средах). Как показали специальные проверочные опыты, действие УВ не может быть имитировано простым сочетанием статического сжатия и подогрева. По всей видимости, для объяснения процессов в УВ необходимо учесть совместное действие высоких давлений, температуры и больших деформаций сдвига.

Существенным шагом в развитии экспериментов с УВ в конденсированной фазе явилось создание методики, позволяющей сохранять в специальной ампуле и собирать продукты реакции после инициирующего УВ взрыва и пропускания взрывной волны через эту ампулу. В серии экспериментов по химии УВ осуществлен ряд фазовых переходов в неорганических веществах, синтезированы алмазы и боразон (абразив — BN).

В большой статье о химии УВ американский аналог «Науки и жизни» — журнал «Сайентифик америкэн» отметил интересные и совершенно неожиданные явления, обнаруженные советскими учеными при действии УВ на органические системы. Речь идет об открытии мгновенной ($\lesssim 10^{-5}$ сек) полимеризации и вулканизации, происходящей при пропускании УВ через мономеры и соответственно через сырой каучук. В дальнейшем было обнаружено ударно-волновое разрушение надмолекулярных структур полимеров — без изменения их объема и формы и совсем недавно — превращение под действием УВ α -аминокислот в полипептиды. Последний результат весьма любопытен с точки зрения теорий происхождения жизни на Земле.

Перечисленные результаты показывают, насколько широки задачи, стоящие перед химией УВ. Уже можно говорить и о ее прикладных применениях в области как синтеза, так и модификации материалов. Имеются в виду снятие механических напряжений с готовых полимерных изделий, упрочнение керамических, металлических, стеклопластиковых изделий, повышение плотности водородсодержащих соединений, а применительно к синтезу — не только алмазы или боразон, но и такое «модное» сейчас вещество, как металлический водород.

Для успешного развития работ по физическим методам стимулирования химических процессов и по их прикладному использованию чрезвычайно важно установление повседневных контактов химиков, физиков и техников, совместные планирование и постановка новых экспериментов, требующих опыта и приборного оснащения не одного, а многих институтов, и притом не только химического, но физико-технического и математического профиля.

ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА

Даже людям, едва сведущим что-либо в физике, наверняка хорошо знакомо явление резонанса, с которым мы нередко сталкиваемся и в механике, и в радиотехнике, и в акустике. Всем памятен рассказ о том, как рота солдат, дружно шагающая в ногу через мост в такт с его собственными колебаниями, обрушила злосчастный мост в реку. Все мы сидели у радиоприемников, вертя ручку настройки и стараясь избавиться от помех и поймать волну передающей станции. «Дыханием Галилей привел в движение тяжелый маятник, тиканием одних часов Эликот пустил в ход другие, причем вторые часы были отделены стеною от первых», — пишет известный английский ученый Джон Тиндаль в своей книге «Дух и наука».

Во всех этих случаях явление резонанса возникает тогда, когда частота внешнего воздействия на какую-либо систему совпадает с частотой собственных колебаний, присущих системе, для маятника эта резонансная частота определяется его длиной, в случае радиоприемника — сопротивлением, емкостью и индуктивностью его ламп и проводов, конденсаторов и катушек, которые мы и варьируем, вращая ручку настройки.

Типичными резонансными системами являются и такие предсавители микромира, как молекулы, атомы и атомные ядра. Ведь энергия всякой микросистемы может меняться лишь скачками, принимая определенные «дозволенные» значения, заданные законами квантовой механики. Так, например, для водородного атома с круговыми орбитами вращения электрона вокруг протона постулаты Нильса Бора «разрешают» лишь такие значения радиусов орбит: $r = 0,53, n^2 \text{Å}$ ($1 \text{Å} = 10^{-8} \text{ см}$), где $n = 1, 2, 3, 4$ и т. д.

Согласно закону Кулона, энергия притяжения двух единичных разноименных электрических зарядов (равных — каждый по $4,8 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц заряда в системе СГСЭ или по $1,6 \cdot 10^{-10}$ кулона), находящихся на расстоянии r (см) друг от друга, равняется $\frac{e^2}{r} = \frac{23 \cdot 10^{-20}}{r}$ эрг или $\frac{14,4}{r}$, если r выражено в ангстремах, а энергия в электрон-вольтах ($1 \text{ эв} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$).

На первой боровской орбите потенциальная энергия электростатического притяжения электрона и протона равняется, очевидно, $27,2 \text{ эв}$. Половину этой величины составляет кинетическая энергия вращения электрона, так что энергия его связи с протоном или, иными словами, ионизационный потенциал невозбужденного атома водорода равняется $13,6 \text{ эв}$, а

энергия возбуждения этого атома (E) путем переноса электрона на более далекие круговые орбиты равняется $13,6 \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$ эв, т. е. 10,2 эв для возбуждения на вторую, 12,1 эв — на третью, 12,66 эв — на четвертую орбиту и т. д.

Только такие порции энергии и способен, стало быть, поглощать невозбужденный атом водорода в основной серии своих спектральных линий.

А этим порциям энергии отвечают «частицы света» — кванты, частота которых ν (1/сек) связана с энергией перехода E множителем, представляющим собой одну из наиболее фундаментальных универсальных физических постоянных — константой Планка $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг · сек = $4,14 \cdot 10^{-15}$ эв · сек, а именно: $E = h\nu$.

Наиболее широко известный пример оптического резонанса в атомной физике связан с излучением и поглощением атомами натрия «желтой (D -) линии» с длиной волны $\lambda = 5890 \text{ \AA}$, частотой $\nu = \frac{c}{\lambda} = 5,1 \cdot 10^{14}$ 1/сек ($c = 3 \cdot 10 \frac{10 \text{ см}}{\text{сек}}$ — это скорость света) и энергией $E = 2,1$ эв. При освещении паров натрия светом со сплошным спектром наиболее эффективно происходит «выедание» из этого спектра, поглощение именно этой длины волны, приводящее к резонансному возбуждению атомов натрия. Возвращаясь из возбужденного в нормальное состояние, такие атомы вновь излучают «свою» желтую линию, и этот свет особенно эффективно поглощается и рассеивается другими, невозбужденными атомами натрия. Возникают процессы резонансного поглощения, излучения и рассеяния оптических квантов (желтого света), объединяемые названием резонансной флуоресценции — это явление, предсказанное Джоном Рэлеем, было открыто Робертом Вудом еще в 1904 г. и нашло довольно широкое применение в спектроскопии.

Четверть века спустя, когда стало ясно, что и в атомных ядрах существуют определенные «квантованные» уровни энергии, начались экспериментальные поиски резонансной ядерной флуоресценции. Ученые, конечно, понимали, что ядерные силы неизмеримо мощнее электрических сил притяжения электронов и протонов в атомах и что, поэтому, порции энергии, выделяемой и поглощаемой при ядерных переходах, по крайней мере во многие тысячи раз больше, чем энергии оптических квантов. Соответственно вместо обычных приемников света использовались счетчики гамма-квантов с энергиями от тысяч электрон-вольт (килоэлектрон-вольт) до миллионов электрон-вольт (мегаэлектрон-вольт). Но многократные попытки наблюдать ядерный гамма-резонанс оставались тщетными на протяжении десятилетий

Чтобы понять причину неудач, надо вновь вернуться к хорошо знакомым примерам резонанса в более житейских областях, скажем, к радиоприемнику.

Кроме длины волны, на которую мы хотим настроить приемник, всегда важна еще необходимая точность настройки. Иногда можно «гулять» чуть ли не по всей шкале, почти не меняя слышимость и чистоту звучания приемника; бывает же, наоборот, что даже малейшее касание резко нарушает условия приема — это значит, такой резонанс избирательнее, острее, чувствительнее ко всяким воздействиям. На языке радиотехники избирательность резонансного контура характеризуется его добротностью Q -отношением резонансной частоты ν к эффективной ширине $\delta\nu$ того интервала частот, в котором удается наблюдать резонансные явления: $Q = \frac{\nu}{\delta\nu}$.

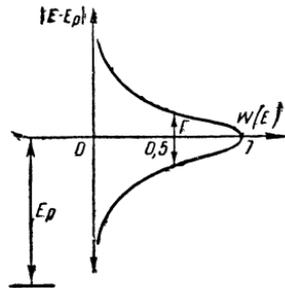
Выше мы говорили о различных энергиях резонансных переходов в атомах водорода и натрия, но нигде не упоминали о той точности, с которой эти энергии должны быть заданы.

Рис. 1. Иллюстрации явления резонанса в микромире. Форма резонансной линии (пика), т. е. зависимость вероятности возбуждения резонанса $W(E)$ от величины отклонения передаваемой энергии E от ее точного резонансного значения E_p . Формула выражает эту зависимость так:

$$W(E) = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_p)^2 + (\Gamma/2)^2} \cdot \Gamma - E_0$$

естественная ширина резонанса; $Q = \frac{E_0}{\Gamma}$

добротность резонанса. В том масштабе, в каком ширина Γ изображена на рисунке (1,7 см), резонансная энергия перехода между возбужденным и основным уровнями ядра Fe^{57} ($E_p = 14,4$ кэв равнялась бы расстоянию от Земли до Марса в момент великого противостояния (55 млн. км) — добротность ядерного резонанса для F^{57} равняется $Q = 3,2 \cdot 10^{12}$.



Между тем законы квантовой механики характеризуют не только резонансные энергии для объектов микромира вроде молекул атомов, ядер, но и ширину резонансов, и формы резонансных линий (рис. 1). В самом деле, по крайней мере одно из двух энергетических состояний партнеров по резонансной флуоресценции — это возбужденное состояние, которое именно вследствие своего возбуждения не может существовать бесконечно долго, но раньше или позже дезактивироваться, вернуться в основное состояние, испустив тот самый квант, который затем поглощается или рассеивается другим партнером.

Согласно «принципу неопределенности» Гейзенберга энергия системы со средним временем жизни τ задана с точно-

стью до $\Gamma = \frac{h}{2\pi\tau}$ — вот эта величина Γ и равняется естественной ширине резонанса для испускающего или поглощающего квант атома или ядра. Например, время жизни излучающих желтую D -линию атомов натрия $\tau \approx 1,5 \cdot 10^{-8}$ сек, так что естественная ширина этого возбужденного уровня натрия $\Gamma \approx 4,4 \cdot 10^{-8}$ эв, а добротность резонанса

$$Q = \frac{2,1}{4,4 \cdot 10^{-8}} = 4,8 \cdot 10^7.$$

Эта величина добротности типична для атомно-молекулярных резонансных систем. Положение резко меняется для резонансных переходов в атомных ядрах — и притом не за счет естественной ширины резонанса Γ , а за счет энергии перехода E_p . Время жизни типичных для резонансной ядерной флуоресценции возбужденных ядерных состояний мало отличается от аналогичных величин для атомов или молекул, но зато энергия перехода E_p составляет здесь десятки тысяч электрон-вольт, а потому добротность резонанса достигает триллионов (а то и выше).

Вот типичный пример — возбужденное ядро изотопа олова Sn^{119} испускает γ -кванты с энергией $E_p = 23,8$ кэв, которые могут поглощаться (но десятки лет эти слова «могут поглощаться» не превращались в «поглощаются») ядрами Sn^{119} , находящимися в основном состоянии. Время жизни возбужденных ядер — излучателей $\text{Sn}^{119} = 2,7 \cdot 10^{-8}$ сек, значит ширина резонансного уровня $\Gamma = 2,4 \cdot 10^{-8}$ эв, — всего вдвое меньше, чем для атомов натрия. Но добротность $Q = \frac{E_p}{\Gamma} 10^{12}$ —

в 20 тысяч раз лучше, чем для знаменитой желтой линии натрия (для ядер Fe^{57} эта добротность еще втрое выше — см. рис. 1, а для Zn^{67} она равняется $2 \cdot 10^{15}$!). Вот эта исключительная добротность, которая стала основным достоинством ядерного гамма-резонанса после открытия эффекта Мессбауэра, которая превратила этот резонанс в инструмент измерений непревзойденной точности, долгие годы и была причиной неудач всех попыток наблюдения ядерной резонансной флуоресценции.

В самом деле, в приведенном примере Sn^{119} достаточно изменить энергию гамма-кванта всего на одну триллионную часть, чтобы уйти за пределы естественной ширины возбужденного уровня, разрушить резонанс. Причина же такого разрушения заложена в самом испускании и поглощении ядрами γ -квантов.

При всяком выстреле часть энергии взрыва заряда расходуется на отдачу орудия. Применяв законы сохранения энергии и импульса, легко убедиться, что при испускании или поглощении кванта с энергией E свободным атомам или яд-

ром с массой M , эта энергия отдачи (R) равняется $R = E \left(\frac{E}{2Mc^2} \right)$. Отдача существует, конечно, и в процессах с участием желтой D -линии натрия, но там энергия отдачи атомов натрия равняется всего 10^{-10} эв — она ничтожно мала по сравнению с естественной шириной уровня. В случае же ядерного перехода в Sn^{119} энергия отдачи в 25 млн. раз больше — она составляет $2,5 \cdot 10^{-3}$ эв. Казалось бы, это — совершенно ничтожная величина. В самом деле, она составляет всего около одной десятиллионной части энергии возбуждения ядра Sn^{119} . Но вспомним о рекордной добротности ядерного резонанса — для Sn^{119} она равна триллиону! А это значит, что энергия отдачи в сто тысяч раз превышает ширину уровня, что она выводит систему далеко за пределы резонанса. Рассчитывать на проявление резонансной флюоресценции в таких условиях не приходится — и в 1946 г. это было впервые замечено молодыми советскими учеными И. Я. Барнотом и М. И. Подгорецким.

В самом деле, как это показано на рис. 2, линия излучателя, смещенная в сторону меньших энергий ($E_p - R$), оказывается далеко, на $2R$, смещенной от положения линии

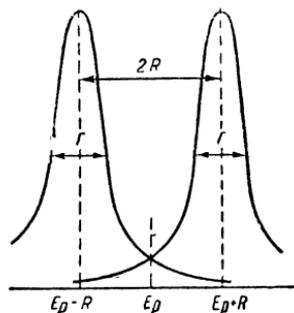


Рис. 2. Резонансные линии (пики) излучателя и поглотителя, смещенные в сторону соответственно меньших и больших, чем E_p , энергии, на величину энергии отдачи $R = E_p^2/2mc^2$. В том масштабе, в каком ширина Γ изображена на рисунке (1,7 см) расстояние между центрами двух пиков для Fe^{57} равнялось бы ~ 14 км.

поглощения ($E_p + R$ — ведь ядро — поглотитель, возбуждаемое энергией E_p , получает вдобавок еще кинетическую энергию R). Резонанс становится возможным лишь за счет ничтожно слабого частичного перекрытия двух далеко сдвинутых отдачей линий и при обычных условиях оказывается не наблюдаемо слабым.

В последующие годы роль отдачи была принята во внимание и ее пытались компенсировать движением источника резонансных γ -квантов со скоростью порядка $\frac{R}{E_p}$, что составляет около 30 м/сек для Sn^{119} и почти 1 км/сек для других излучавшихся ядер. Идея такого движения состоит в том, чтобы изменить за счет доплер-эффекта частоту воспринимаемого поглотителем «сигнала» в виде посылаемых источником γ -квантов — подобно тому, как благодаря акустическому доп-

лер-эффекту мы слышим, как резко меняется тон гудка встречного поезда от высокого к низкому в момент нашей встречи с паровозом. Но в отличие от этого излюбленного авторами популярных книг примера, мерой скорости v_0 , характеризующей измененце частоты ($\Delta\nu$) при движении источника со скоростью v :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{v}{v_0}$$

здесь служит не скорость звука (330 м/сек — в воздухе), а скорость света ($c = 300\,000$ км/сек).

Большие скорости движения источников γ -квантов требовали либо сильных их разогревов (до нескольких тысяч градусов), либо вращения на ультрацентрифугах, словом — всяческих сложных ухищрений. Ядерная резонансная флюоресценция оставалась редкой экзотикой, не находящей сколько-нибудь широкого применения.

Положение решительно изменилось в 1958 году благодаря замечательному открытию молодого немецкого физика Рудольфа Мессбауэра. В то время ему не было еще и 29 лет, и он работал над своей, выражаясь нашей терминологией, кандидатской диссертацией. Как известно, далеко не каждая кандидатская диссертация венчается Нобелевской премией — на сей раз дело обстояло именно так, эта премия была присуждена Мессбауэру всего 3 года спустя — в 1961 году.

В чем же состояло открытие Мессбауэра? В том, что он нашел, как можно избежать затраты части энергии γ -квантов на отдачу ядер, как наблюдать ядерный γ -резонанс без отдачи.

В приведенной выше аналогии с отдачей при выстреле проблема решается просто: если опереть приклад ружья не о плечо стрелка, а, скажем, о стену дома, отдача практически исчезает, пуля полетит дальше, используя на сей раз сполна всю энергию взрыва заряда. Такая процедура будет означать резкое увеличение массы «орудия» M в формуле для энергии отдачи и соответствующее ослабление отдачи на много порядков.

Но обо что «опереть» ядро, испускающее или поглощающее γ -квант, как сделать его неподвижным? В опытах Мессбауэра излучателем и поглотителем квантов служили иридиевые фольги, т. е. кристаллические решетки металла иридия. При β -распаде введенных в такие решетки ядер радиоактивного осмия Os^{191} , возникали возбужденные ядра стабильного изотопа — иридия Ir^{191} , которые испускали резонансные γ -кванты. Поглотителем же квантов были невозбужденные ядра.

Таким образом, в этих опытах кристаллическая решетка, в которой ядра скованы с миллиардами себе подобных цепя-

ми химических связей, играла роль стены, предотвращающей отдачу ружья. Отдачи не хватает на то, чтобы порвать эти связи, и поэтому энергия отдачи может использоваться лишь на возбуждение квантов колебаний атомов в решетке—фононов. Возможен (и притом более вероятен при низких температурах) и такой случай, когда никакого возбуждения фононов не происходит. Тогда отдачу испытывает вся решетка как целое, и масса M в знаменателе выражения для энергии отдачи — уже не масса отдельного ядра, а масса всей решетки. В результате энергия отдачи оказывается много меньше ширины резонанса ($R \ll \Gamma$) и — как и для желтой D -линии натрия — уже не является помехой наблюдению резонанса.

На фоне смещенных и уширенных (по сравнению с рис. 1 и 2) за счет теплового движения ядер спектров излучения и поглощения, максимумы которых раздвинуты отдачи на $2R$, возникает, как это показано на рис. 3, интенсивная несмещенная и неуширенная γ -резонансная линия. Но благодаря рекордной добротности ядерного резонанса такая линия представляет собой как бы измерительный прибор высочайшей прецизионности.

Как же воспользоваться этим

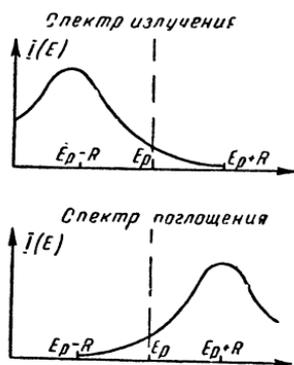


Рис. 3. Резонансные линии естественной ширины (уменьшенные в несколько сотен раз) на фоне смещенных и уширенных спектров излучения и поглощения γ -квантов.

прибором, как наблюдать на опыте эффект Мессбауэра и количественно его изучать? Прежде всего нужны передатчик и приемник, роли которых исполняют соответственно возбужденное ядро-излучатель и стабильное ядро того же изотопа — резонансный поглотитель γ -квантов (Ir^{191} — в первых опытах самого Мессбауэра).

На рис. 4 приведены две схемы радиоактивного распада, наиболее широко применяемые во всевозможных опытах по эффекту Мессбауэра. В случае олова поглотителем служат стабильные ядра Sn^{119} — содержание этого изотопа в природной смеси изотопов олова близко к 8,6%; в опытах с железом поглотителем являются ядра Fe^{57} , которых содержится около 2,2% в природной смеси стабильных изотопов железа. Резонансные γ -кванты с энергией 23,8 кэВ испускаются с возбужденного уровня Sn^{119} со средним временем жизни $2,7 \cdot 10^{-8}$ сек, а этот уровень заселяется при распаде долгоживущих

(среднее время жизни 360 суток) «изомерных» ядер Sn^{119} μ в результате испускания ими γ -квантов с энергией 65 кэв.

Для Fe^{57} энергия резонансных γ -квантов равняется 144 кэв, а среднее время жизни возбужденного уровня, с которого испускаются эти кванты, — $1,4 \cdot 10^{-7}$ сек. В данном случае этот уровень заселяется в ходе распада ядер Co^{57}

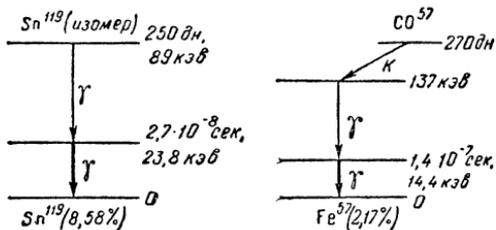


Рис. 4. Схемы распада с испусканием резонансных γ -квантов, поглощаемых ядрами Sn^{119} и Fe^{57} в эффекте Мессбауэра. «Мессбауэровские» переходы обозначены жирными стрелками. Показаны средние времена жизни разных ядерных состояний, энергии γ -квантов и % содержания Sn^{119} в естественной смеси изотопов олова и железа.

(среднее время жизни 390 суток), превращающихся в Fe^{57} в результате захвата электрона с ближайшей к ядру кобальта атомной электронной оболочки.

Дальше нужно регулируемым образом изменять энергию γ -квантов, уходя от резонанса или, напротив, восстанавливая его. Для этой цели Мессбауэр воспользовался в своих опытах уже упоминавшимся выше доплер-эффектом — он приводил источник и поглотитель в движение друг относительно друга. Но благодаря исключительной добротности ядерного γ -резонанса здесь понадобились уже совсем не те скорости движения, что были нужны для компенсации отдачи ядер, а несравненно меньшие — порядка $\frac{\Gamma}{E_p}$ с, т. е. всего несколько мм/сек для Sn^{119} , доли мм/сек для Fe^{57} (и даже доли микрон/сек для Zn^{67}).

Изображенное схематически на рис. 5 исследование зависимости скорости счета излучаемых источником γ -квантов от скорости движения поглотителя, расположенного между источником и счетчиком квантов (или самого источника), — это и есть основная экспериментальная процедура наблюдения и излучения эффекта Мессбауэра. Примерный вид такой зависимости, называемой мессбауэровским или γ -резонансным (или скоростным) спектром тоже показан на рис. 5. Ширина одиночного пика (или «линии») простейшего мессбауэровского спектра равна 2Γ , измерив эту ширину, можно, очевидно, определить время жизни возбужденного уровня:

$$\tau = \frac{h}{2\pi\Gamma}.$$

Пик (или «линия») резонанса в спектре поглощения отвечает максимуму поглощения, а потому — минимуму скорости счета γ -квантов при какой-то скорости движения. Суть измерения состоит в том, чтобы, приводя в движение поглотитель или источник квантов, компенсировать этим движением всякие различия энергии резонанса для излучателя и поглотителя, а тем самым определить эти различия и количественно исследовать всевозможные факторы, влияющие на энергию резонансного перехода.

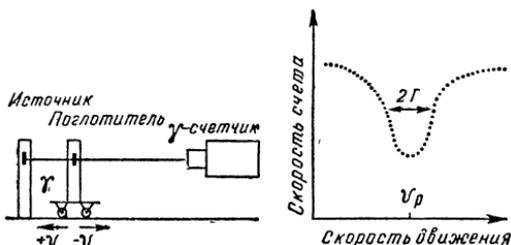


Рис. 5. Схема эксперимента по снятию γ -резонансного спектра, т. е. зависимости скорости счета γ -квантов от скорости движения поглотителя (для источника) и примерный вид такого спектра. Скорость движения v должна составлять по порядку величины $v \approx \frac{\Gamma}{E_p} c$, где $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/сек — скорость света. При добротности резонанса $Q = \frac{E_p}{\Gamma} \approx 10^{12} - 10^{15}$ эта скорость исчисляется величинами порядка $10^{-2} - 10^{-5}$ см/сек.

Открытие Мессбауэра дало, таким образом, способ точнейшей регистрации изменений энергии (именно изменений, а не абсолютной величины этой энергии!) γ -квантов, и легло в основу целой новой области спектроскопии. Но само по себе открытие еще далеко не означало создания этой новой области — γ -резонансной или мессбауэровской спектроскопии. Путь здесь еще предстоял примерно такой же, как от открытия деления урана до создания атомной энергетики. Поначалу казалось, что эффект Мессбауэра пригодится лишь для сравнительно узкого круга проблем ядерной физики — вроде только что упомянутого определения времени жизни возбужденных ядерных уровней. В формировании γ -резонансной спектроскопии, создании ее теоретических основ, широком продвижении в общую физику и физику твердого тела, в химию и биологию; в геологию и технику выдающуюся роль сыграли работы советских ученых.

Для иллюстрации значимости эффекта Мессбауэра в общей физике опишем коротко очень красивый опыт по «взве-

шиванию фотонов», предложенный независимо в СССР и в США и осуществленный в 1960 г. Р. Паундом и Г. Ребкой в США. Схема этого опыта показана на рис. 6. Пусть излучатель находится в куполе башни, на высоте h , поглотитель же расположен внизу, на полу. При падении любого mg тела с массой m с высоты h его потенциальная энергия mgh переходит в кинетическую. Отношение этой избыточной энергии к полной энергии тела, равной, согласно известному закону Эйнштейна, mc^2 , есть, очевидно,

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{mgh}{mc^2} = \frac{gh}{c^2}.$$

Это отношение не зависит от массы покоя и, согласно теории относительности, должно быть справедливо и для γ -квантов, вовсе не имеющих массы покоя. При падении с высоты $h = 20$ м γ -квант должен становиться «тяжелее» на $2 \cdot 10^{-15}$ долю — таково будет увеличение его энергии, его частоты. В результате условие резонанса несколько нарушится, а для его восстановления понадобится двигать излучатель вверх, от поглотителя, со скоростью $2 \cdot 10^{-15} c = 0,6$ микрон/сек. Опыт с ядрами Fe^{57} в качестве излучателей и приемников в точности подтвердил предсказания теории Эйнштейна, позволил «взвесить» кванты электромагнитного излучения на несколько лет раньше, чем это думали сделать с помощью искусственных спутников Земли и квантовых генераторов радиоволн — мазеров.

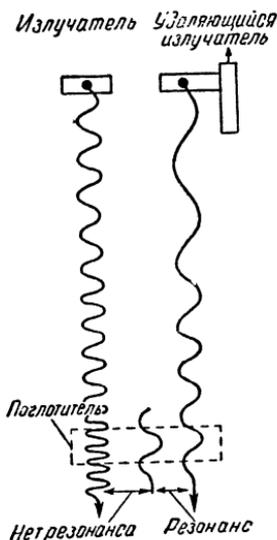


Рис. 6. Иллюстрация опыта, демонстрирующего возрастание энергии (частоты) γ -кванта при его падении в поле земного тяготения.

Часто можно встретиться с утверждением, что любые превращения атомных ядер независимы от таких внешних условий, как температура, давление, химическое окружение. Однако при тех точностях измерений энергии γ -квантов, которые обеспечиваются эффектом Мессбауэра, подобное утверждение в значительной мере теряет смысл. Выше мы говорили о том, что при наблюдении γ -резонансных спектров поглотитель или источник приводят в очень слабое движение. Резкое учащение или, наоборот, разрежение щелчков счетчика, регистрирующего γ -кванты, вызванное еле заметным глазу,

движением поглотителя или источника, производит на непри-
вичного свидетеля опыта впечатление чуда.

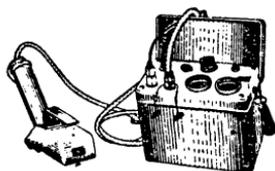
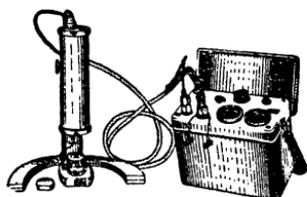
Но еще более чудесны многосторонние пути использования мессбауэровских спектров как источников ценнейшей информации буквально во всех областях естественных наук и техники. Начнем с широких возможностей изучения самого движения — будь-то колебание атомов внутри кристаллических решеток или молекул (это — важные задачи физики твердого тела и химии), или движение ушной барабанной перепонки под действием звуковых волн (проблема биомеханики), вибрация деталей машин и механизмов (вот, наконец, пример для любителей техники) или перемещение прибрежной морской полосы. Благодаря разным схемам «обратной связи» наблюдение эффекта Мессбауэра может служить задачам не только измерений, но и управления движением, например, для плавной стыковки или мягкой посадки космических кораблей.

Атомное ядро окружено электронными оболочками, и между ядром и электронами разыгрываются всевозможные электромагнитные взаимодействия. Это — и простое электростатическое притяжение электронов ядра, и действие создаваемого несимметричным «облаком» электронов неоднородного электрического поля на электрический (так называемый квадрупольный) момент ядра, и действие магнитного поля электронных оболочек на дипольный магнитный момент ядра. Все эти взаимодействия ощутимо влияют на γ -резонансные спектры, все они могут изучаться с помощью эффекта Мессбауэра, позволяющего прямо измерять внутримолекулярные электрические и магнитные поля. А коль скоро электронные оболочки становятся объектом изучения какого-то спектроскопического метода, то этот метод немедленно принимается на вооружение химиками. Именно так и произошло с мессбауэровской спектроскопией, она стала важнейшим оружием разнообразнейших областей химии — структурной химии и химической кинетики, физико-химии поверхностных явлений и полимеров, аналитической химии и биохимии, радиационной и ядерной химии.

Благодаря советским работам по эффекту Мессбауэра геологи получили портативный прибор, позволяющий в корне упростить задачи поисков олова (в виде касситерита — SnO_2) в рудах и минералах (рис. 7). Вместо доставки руды в лабораторию и многочасовых громоздких химических процедур оказывается достаточным прямо в поле проверить, в какой мере зависят показания счетчика γ -квантов от того, покоится ли резонансный источник $\text{Sn}^{119}\text{O}_2$ или приводится в слабое движение.

И температура, и давление влияют на характер движения атомов в молекулах и кристаллах, а также на взаимодействие

электронных оболочек с ядром. Естественно поэтому, что ядерный γ -резонанс без отдачи оказался плодотворным средством измерения и этих величин (в частности, измерения сверхнизких температур — порядка тысячных и сотых долей градуса над абсолютным нулем).



Основным ограничением применимости эффекта Мессбауэра является то, что он наблюдается только в твердой фазе и притом далеко не для всех элементов. На рис. 8 выделены 42 элемента, для которых эффект уже наблюдался. Этот перечень еще будет, не-

Рис. 7. Портативные походные оловискатели — Мессбауэровские анализаторы касситерита (МАК-1), предназначенные для экспрессного количественного определения содержания SnO_2 в рудах и минералах.

¹ H										² He
³ Li	⁴ Be	⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F				¹⁰ Ne
¹¹ Na	¹² Mg	¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl				¹⁸ Ar
¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	
²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br				³⁶ Kr
³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Rd	
⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I				⁵⁴ Xe
⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La	⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb
⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os
⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At		⁸⁶ Rn
⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac**	104							

	.Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
--	-----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Th	Pa	U	Np	Am							
----	----	---	----	----	--	--	--	--	--	--	--

сомненно, пополнен. Но все же нет оснований надеяться, что эффект удастся заметить в таких, например, элементах, как углерод, азот и кислород, не говоря уже о водороде.

Всякий химик может, конечно, лишь сожалеть об этом, но и тех воз-

Рис. 8. Элементы, для которых наблюдался эффект Мессбауэра. В основной части таблицы соответствующие клетки заштрихованы, а среди лантанидов и актинидов проставлены химические символы таких элементов.

возможностей, которые открываются уже известными «мессбауэровскими элементами», хватит для удовлетворения любознательности даже самых требовательных исследователей. Ведь перечисленные на рис. 8 элементы захватывают добрую долю всех проблем химии комплексных соединений и элементоорганической химии. К тому же ядра, проявляющие эффект Мессбауэра, могут служить не только поставщиками информации о химическом состоянии и движении их собственных атомов, но и наблюдателями свойств окружающей среды, например, чисто органических замороженных растворителей.

Право же, трудно подобрать другой пример столь универсального по возможностям применений явления, как ядерный γ -резонанс без отдачи!

САМЫЙ ЛЕГКИЙ АТОМ

Одной из своеобразных особенностей нашего «атомного века» является все большая роль, которую приобретают в науке и технике радиоактивные ядра и живущие подчас совсем короткое время элементарные частицы. Очень показательна в этом отношении история изучения и использования элементов периодической системы.

До начала XX в. были известны и использовались лишь стабильные, т. е. существующие практически неограниченное время элементы. С открытием радия началось изучение и использование нестабильных элементов. Одним из важнейших результатов в этом направлении было создание тринадцати искусственных элементов — трансуранов. Все они нестабильны: их ядра распадаются разными способами и живут от десятков миллионов лет до долей секунды. Тем не менее вопрос об их свойствах, в частности о том, каковы самые тяжелые элементы, которые могут быть получены, и где, следовательно, лежит граница периодической системы элементов Менделеева, представляет очевидный научный, да и не только научный интерес.

Исследования самых тяжелых атомов сейчас, как известно, интенсивно развиваются. Достаточно напомнить в этой связи о широко известных работах Г. Н. Флерова и его школы. Вместе с тем возник и ширится интерес и к свойствам наилегчайшего атома — позитрония, открытого в 1951 г. М. Дейчем. Позитроний (Ps) отличается от атома водорода тем, что протон в нем заменен на позитрон. Если вспомнить, что массы позитрона и электрона меньше массы протона в 1840 раз, то для массы позитрония получается величина в 920 раз меньшая атома водорода, т. е. система позитрония, составленная из двух самых легких частиц — позитрона и электрона, — самая легкая из сложных частиц. В отличие от

атома водорода позитроний, однако, нестабилен, так как входящие в его состав позитрон и электрон способны самопроизвольно аннигилировать, т. е. превращаться в γ -кванты. Время исчезновения позитрония, по атомным масштабам, довольно велико — оно не менее 10^{-10} сек. Электрон и позитрон до аннигиляции успевают обернуться вокруг общего центра тяжести около 1 млн. раз. За это время позитроний может проявлять себя разнообразными способами, и в частности, подобно атому водорода, вступать в различные химические реакции. Об этих проявлениях позитрония и пойдет речь в дальнейшем.

Позитроний и его реакции. Сначала несколько слов о свойствах позитрония и о том, как он возникает. Строение позитрония аналогично строению атома водорода. Суще-

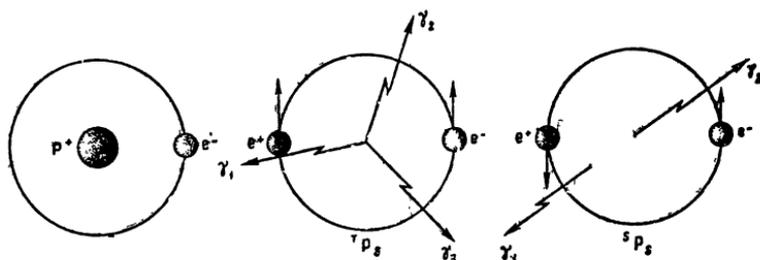


Рис. 9. Схематическое изображение структуры атома водорода и атомов позитрония: ${}^1\text{Ps}$ -триплетный или орто-позитроний; ${}^s\text{Ps}$ -синглетный или пара-позитроний.

ствуют, однако, некоторые отличия в их химических свойствах, которые возникают из-за того, что массы позитрона и электрона одинаковы и малы. Среднее расстояние электрона от позитрона в основном энергетическом состоянии позитрония примерно вдвое больше расстояния электрона от протона в атоме водорода. С этим связано то обстоятельство, что энергия, требующаяся для распада позитрония на свободные электрон и позитрон, вдвое меньше энергии ионизации атома водорода и равна 6,8 эв. Существуют две разновидности позитрония: орто-позитроний и пара-позитроний (рис. 9). В пара-позитронии собственные моменты вращения электрона и позитрона — спины — направлены антипараллельно, т. е. суммарный спин пара-позитрония равен нулю. Пара-позитроний превращается в два γ -кванта со временем жизни $1,25 \cdot 10^{-10}$ сек. В орто-позитронии спины электрона и позитрона направлены параллельно, т. е. его суммарный спин равен единице. Он аннигилирует с испусканием трех γ -квантов с гораздо большим временем жизни $1,4 \cdot 10^{-7}$ сек. Возникаю-

щие в результате аннигиляции γ -кванты позволяют регистрировать процессы образования и гибели позитрония с помощью счетчиков γ -квантов. Обычные химические методы для изучения позитрония, очевидно, неприменимы, так как позитроний возникает в ничтожных количествах (порядка одного атома в 1 см^3 !).

Процесс возникновения позитрония можно описать следующим образом. Испускаемые радиоактивными источниками, например N^{22} , позитроны сначала замедляются в веществе, теряя энергию на ионизацию и возбуждение молекул или атомов. Пока энергия позитронов превышает энергию возбуждения первого электронного уровня молекул E , образование позитрония маловероятно, так как над этим процессом преобладают процессы неупругого замедления позитронов за счет электронного возбуждения или ионизации молекул. С другой стороны, при очень малых энергиях позитронов образование позитрония становится энергетически невозможным. На отщепление электрона от молекул среды позитроном затрачивается энергия V . При «слиянии» электрона нулевой энергии и позитрона с образованием позитрония выделяется энергия $6,8 \text{ эв}$. Очевидно, что нижняя граница энергии позитронов, за которой образование позитрония становится невозможным, равна $V = 6,8 \text{ эв}$.

Таким образом, возникновение позитрония происходит с заметными вероятностями только в диапазоне энергий от E до $V = 6,8 \text{ эв}$.

Орто- и пара-позитроний образуются со сравнимыми вероятностями (рис. 10). После возникновения позитроний способен, как и атом водорода, вступать в разнообразные химические реакции, например реакции присоединения, замещения и окисления. В то же время в результате взаимодействия позитрония с веществом может происходить своеобразный, свойственный только ему, процесс конверсии: долгоживущий орто-позитроний может превратиться в результате обмена электроном или «прокидывания» спина в короткоживущий пара-позитроний (позитроний как бы теряет свой электрон со спином, параллельным спину позитрона, и приобретает от молекулы, с которой он взаимодействует, электрон с антипараллельным спином). Свойства и время жизни позитрония, очевидно, существенно зависят от свойств окружающей среды, и поэтому наблюдение процессов аннигиляции позитрония в веществе может служить методом изучения свойств вещества, а также кинетики реакций с участием Ps .

Методика наблюдений аннигиляции. Обратимся теперь к описанию методики экспериментов, с помощью которых можно наблюдать перечисленные изменения характера аннигиляции позитронов.

Схемы различных экспериментов изображены на рис. 11. На рис. 11,а приведена схема тройных совпадений, регистрирующая акты аннигиляции орто-позитрония с испусканием трех γ -квантов, попадающих в счетчики C_1 , C_2 и C_3 . Недостаток этого метода состоит в том, что скорость счета тройных γ -совпадений пропорциональна произведению сразу двух переменных факторов: вероятности образования позитрония и вероятности аннигиляции с вылетом трех γ -квантов. Поэтому

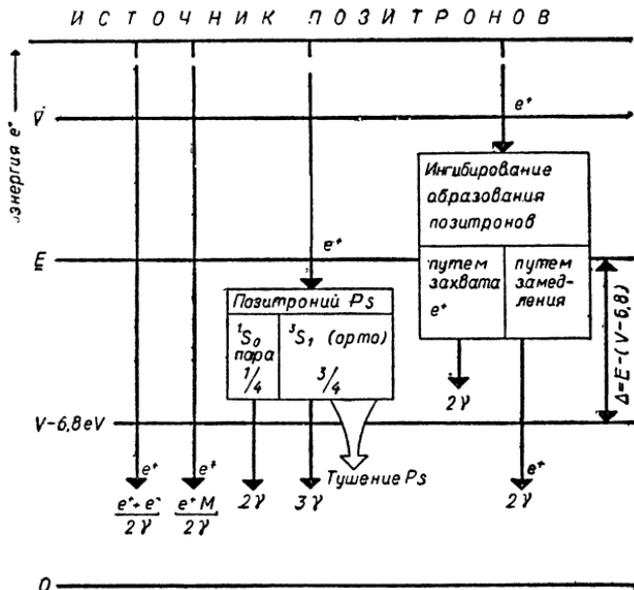


Рис. 10. Схема образования и гибели позитрония.

уменьшение скорости счета тройных совпадений может быть обусловлено двумя факторами: «тушением» позитрония и уменьшением вероятности (ингибированием) его образования. Между тем желательно было бы разделить роль этих двух факторов.

Наиболее многообразна информация, поставляемая наблюдением распределения по времени числа аннигиляций позитронов (рис. 11,б). Практически одновременно с вылетом позитрона из ядра N^{22} испускается γ -квант с энергией $1,3 \text{ Мэв}$ (счетчик C_1). Когда через некоторое время позитрон аннигилирует, возникают два γ -кванта с энергией $0,5 \text{ Мэв}$, один из которых регистрируется счетчиком C_2 . Соединив счетчики в схему запаздывающих совпадений, можно определить время между моментами появления и гибели позитрона.

Короткоживущая компонента временного спектра (время

жизни τ_1 интенсивность I_1) обусловлена аннигиляцией позитронов в пара-позитронии и в свободных соударениях с электронами. Долгоживущая компонента связана с аннигиляцией позитронов, образовавших орто-позитроний, но распадаю-

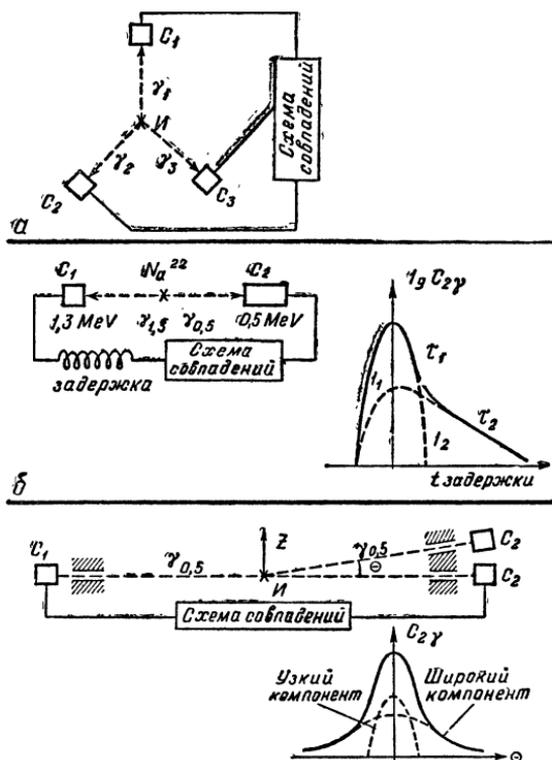
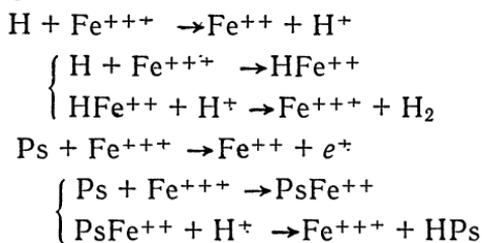


Рис. 11. Схемы различных экспериментов по наблюдению аннигиляции позитронов: а — схема тройных совпадений, регистрирующих акты аннигиляции орто-позитрония с испусканием трех γ -квантов: C_1 , C_2 , C_3 -счетчики; б — схема регистрации запаздывающих совпадений γ -квант с энергией 1,3 Мэв испускается одновременно с вылетом позитрона из ядра Na^{22} . При аннигиляции этого позитрона испускаются два γ -кванта с энергией 0,5 Мэв.

щихся вследствие взаимодействия со средой на два γ -кванта. В этой методике тушение позитрония и ингибирование его образования четко разделяются. В простейшем случае «чистого» ингибирования интенсивность долгоживущей компоненты I_2 убывает без уменьшения наклона «хвоста» этой компоненты, характеризующего время ее жизни τ_2 . В случае же «чистого» тушения уменьшается τ_2 , но остается неизменным I_2 .

На рис. 11 схематически иллюстрируется третья основная методика — наблюдение «корреляционных кривых» (внизу) за-

висимости скорости счета совпадений двух аннигиляционных γ -квантов ($C_2\gamma$) с энергией по 0,5 Мэв (счетчики C_1 и C_2) от угла. Отсюда можно получить распределение электронов в веществе по импульсам. Узкая кривая отвечает аннигиляции пара-позитрония. Поэтому, разделяя в серии многочисленных опытов корреляционную кривую на узкую и широкую части, схематически изображенные на рис. 11, можно внести дополнение к информации о химических реакциях позитрония — разграничить роль разных вариантов тушения позитрония. Действительно, аннигиляция орто-позитрония на «чужих» электронах в момент соударения, равно как и образование любых химических соединений PsM в реакциях замещения и присоединения, а также аннигиляция продуктов окисления орто-позитрония — свободных позитронов — дают сравнительно широкие корреляционные кривые. Конверсия же с последующей аннигиляцией пара-позитрония вносит в корреляционные кривые ясно очерченную узкую компоненту. Среди широкого круга работ, выполненных в нашей лаборатории по изучению тушения позитрония в конденсированной фазе (в основном за счет аннигиляции на «чужих» электронах в момент соударения, конверсии и окисления), отметим здесь лишь систематическое сопоставление скоростей аналогичных друг другу реакций с участием атомов водорода и позитрония, например:



Опыты показали, что в обоих случаях (реакции с Fe^{+++} и Fe^{++}) позитроний реагирует примерно в 100 раз быстрее водорода. О реакции Fe^{++} с атомами водорода было известно, что здесь образуется промежуточный комплекс $Fe^{++}H$; механизм же окисления атомов водорода ($H + Fe^{+++}$) был не вполне ясен. Предполагалась, в частности, возможность подбарьерного (туннельного) переноса электрона от восстановителя к окислителю. Но тот факт, что отношение скоростей реакций позитрония и водорода оказалось одинаковым и для Fe^{++} и для Fe^{+++} говорит против такого предположения и в пользу того, что окисление тоже идет через образование комплекса. Вот пример того, как изучение реакций позитрония может дать информацию более широкой значимости.

В чем же причина отмеченного ускорения реакции позитрония на два порядка по сравнению с реакциями H-атомов?

Одной из возможных причин может быть существование туннельного эффекта, т. е. чисто квантового явления «просачивания» сквозь потенциальный барьер позитрония как целого. Этот эффект достаточно велик для позитрония, так как он почти в 1000 раз легче водородного атома. Однако чтобы дать окончательный ответ на вопрос о роли туннельного эффекта, потребуется еще тщательное сравнение реакций позитрония и водорода в газовой фазе (в жидкости кинетика реакций осложнена ролью диффузии).

Остановимся на превращениях атомов позитрония в газовой фазе — реакциях орто-пара конверсии, замещения и присоединения.

Для изучения кинетики газофазных радикальных реакций позитрония основным методом было исследование вида корреляционных кривых. Анализ этих кривых позволил получить значения констант скорости орто-пара конверсии позитрония на молекулах NO и O₂, а также определить отношение вероятностей захвата позитронами электронов из NO и O₂ с образованием позитрония и упругого рассеяния позитронов атомами аргона. Для окиси азота получилось большое значение скорости конверсии (отвечающее геометрическому сечению). Оно интересно не только само по себе, но и открывает возможность создания позитрониевого метода регистрации присутствия свободных атомов и радикалов в газовой фазе. Чувствительность такого метода на основании данных для NO можно оценить в $\sim 10^{13}$ см⁻³. В противоположность конверсии реакции замещения типа $Ps + Cl \rightarrow PsCl + Cl$ или $Ps + Br_2 \rightarrow PsBr + Br$, если их проводить на добавках молекул Cl₂ или Br₂ к газу, вызывающему конверсию (например, кислороду), ведут к подавлению узкой компоненты аннигиляционных кривых. По наблюдениям подавления определяют константы скорости реакций замещения позитрония.

Своеобразен случай взаимодействия позитрония с двуокисью азота NO₂. Обладая непарным электроном, молекулы NO₂, как и NO, вызывают орто-пара конверсию, усиливая вклад узкой компоненты корреляционных кривых. Однако молекулы NO₂ в значительной степени димеризованы, т. е. образуют N₂O₄, а этот окисел вступает в реакцию замещения: $Ps + N_2O_4 \rightarrow PsNO_2 + NO_2$, приводящую к подавлению узкой компоненты. Чем больше давление двуокиси азота NO₂, тем выше степень ее димеризации, а следовательно, тем существеннее роль замещения и слабее роль конверсии. Вклад обоих этих процессов удастся определить из характерной зависимости доли узкой компоненты корреляционных кривых от давления NO₂, проходящей в данном случае через максимум. Отсюда определяются константы скорости обеих реакций — и конверсии, и замещения.

Заметим, наконец, что вид корреляционных кривых позво-

ляет установить существенное изменение характера взаимодействия позитрония с радикалами по мере усложнения молекул этих радикалов. Комплексы, образуемые при соударении позитрония с NO, очень нестабильны — даже при давлении газа в сотни атмосфер — они успевают развалиться до нового соударения с молекулами газа. В итоге конечным результатом взаимодействия оказывается орто-пара конверсия позитрония, наблюдаемая как усиление вклада узкой компоненты.

Однако более сложные возбужденные комплексы, вроде $[Ps-NO_2]^*$ и $[(CF_3)_2NO-Ps]^*$ обладают большим числом степеней свободы и потому уже успевают «дожить» до стабилизации в новых соударениях. Можно сказать, что в тримолекулярных соударениях образуются устойчивые молекулы $PsNO_2$ и $(CF_3)_2NOPs$. В результате таких соударений аннигиляция происходит уже главным образом не из свободного пара-позитрония, а из связанного состояния позитроний — молекула. При этом преобладает широкая компонента аннигиляционных кривых. К этому выводу привели опыты по наблюдению угловой корреляции аннигиляционных γ квантов в аргоне и кислороде (30—150 атм) с добавками NO_2 и $(CF_3)_2NO$. Константа скорости присоединения Ps к радикалу $(CF_3)_2NO$ оказалась по крайней мере в тридцать раз большей, чем константа скорости конверсии позитрония на этом радикале. Благодаря возможности различать аннигиляцию позитрония в свободном состоянии (после конверсии) и в составе молекул удалось оценить время жизни возбужденных комплексов $[Ps-NO_2]^*$ и $[(CF_3)_2NO-Ps]^*$ — около $(1-2) \cdot 10^{-12}$ сек.

Таким образом, намечился новый путь к решению важной задачи химической кинетики — определению времени жизни промежуточных продуктов разных химических реакций.

Результаты выполненных до настоящего времени работ показывают, что, несмотря на крайне короткое время жизни и невообразимо малые концентрации атомов позитрония — этих легчайших из всех мыслимых атомов, удастся достаточно надежно изучать их химические свойства, удастся наблюдать и количественно характеризовать буквально все классы свойственных позитронию химических реакций. При этом получаемые из опытов с позитронием данные представляют определенный интерес не только для самой «химии позитрония», но и для выяснения таких общих проблем физической химии, как скорость и механизм химических реакций разных классов, время жизни образующихся при соударении комплексов, роль диффузии, вклад туннельного эффекта во взаимодействие реагирующих частиц, концентрация свободных радикалов и других парамагнитных центров, степень делокализации неспаренных электронов в молекулах координационных соединений. Поэтому надо надеяться на расширение и развитие работ по физической химии позитрона и позитрония.

