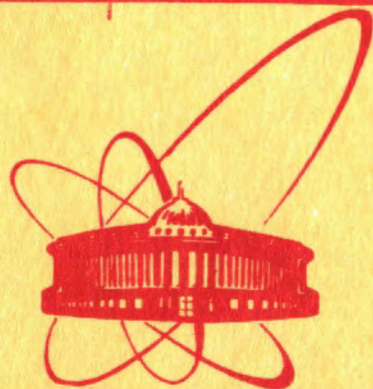


2812/2-80

23/01-80



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

P6-80-159

**Л.Вашарош, Н.А.Головков, И.И.Громова,
Ю.В.Норсеев, В.Г.Сандуковский, М.Яницки**

**О НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЯХ РАДОНА
И АСТАТА, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПЛАЗМЕ ИОННОГО
ИСТОЧНИКА**

Направлено в "Radiochemical and Radioanalytical Letters"

1980

Химические процессы, происходящие в плазме, отличаются от химических реакций в обычных условиях. В плазме ионизация атомов и молекул сопровождается обычно возбуждением их до высоких колебательных квантовых уровней^{/1/}. Взаимодействие таких возбужденных частиц между собой приводит к синтезу ряда соединений, не образующихся в условиях традиционной химии. Обнаружить эти продукты можно только в случае их быстрого вывода из плазмы, что легко осуществляется в масс-спектрометрах и масс-сепараторах.

В ряде работ при масс-спектрометрических исследованиях разрядов в благородных газах были обнаружены как атомные, так и молекулярные ионы этих газов^{/2-4/}. Ионы гетероатомных и гомогенных молекул получены почти для всех благородных газов - до ксенона^{/5/}.

Кроме того, в плазме ионного источника образуются соединения типа XH^+ где $X = He, Ne, Ar, Kr$ или Xe - в зависимости от того, с каким благородным газом проводятся эксперименты^{/6,7/}. От этого ассоциата трудно избавиться, так как в изучаемую систему всегда могут попасть следы паров воды или других /в основном органических/ соединений, содержащих водород.

В плазме ионного источника Аппельман и др.^{/8/} получили соединения астата: HAt , CH_3At , $AtCl$, $AtBr$ и AtI . Эти соединения идентифицированы по массовым спектрам, полученным с помощью масс-спектрометра по времени пролета. Наличие HAt авторы объяснили реакцией атомов астата со следами воды или с водородсодержащей органикой. Молекула астата в этих экспериментах не наблюдалась.

Плазменный ионный источник масс-сепаратора дает широкие возможности для синтеза и изучения молекулярных ионов^{/9/}, даже совершенно "необычных" с точки зрения химии ассоциатов, например, $LiKr$ ^{/10/}.

Настоящая работа посвящена обнаружению ионов и ионных ассоциатов радона, образующихся в плазменном ионном источнике масс-сепаратора, и синтезу некоторых соединений астата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препараты астата и радона приготавливались из облученного прото-

нами с энергией 660 МэВ металлического тория по методам, описанным в работах^{/11,12/}. Астат собирался на серебряную фольгу радон - на активированный уголь. Ловушка, в которой находилась активированный уголь с радоном, присоединялась к одному из вводов в плазменный ионный источник масс-сепаратора^{/13/}. Серебряная фольга с астатом помещалась в стаканчик из нержавеющей стали, закрепленный на конце полого штока одного из вводов

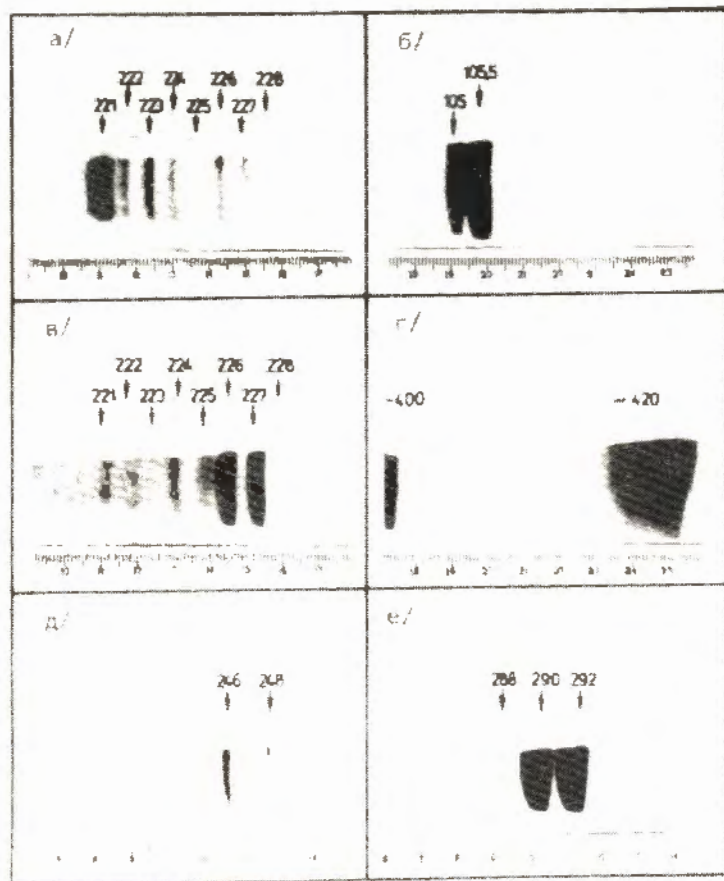


Рис.1. Снимки с фотопластинок с зарегистрированными распределениями альфа-активности в массовых спектрах при разделении астата и радона. а/ Фотопластинка экспонировалась 10 мин сразу после масс-сепарации радона; б/ двухзарядные ионы ^{210}Rn и ^{211}Rn ; в/ фотопластинка экспонировалась 2 часа через 5 часов после масс-сепарации радона; г/ соединения радона в районе масс 400-420; д/ массовый спектр AtCl^+ ; е/ массовый спектр AtBr^+ .

Ионный источник представлял собой разрядную камеру из молибдена диаметром 16 мм и длиной 80 мм с протяженным катодом из вольфрама и имел два хорошо уплотненных ввода в виде трубок из нержавеющей стали, на которых имелись нагреватели. Распределение температуры вдоль трубки при включенном подогреве во время работы ионного источника приведено в [11]. Рабочим газом служил гелий, при проведении экспериментов по синтезу галогенидов астата в поток He подавались пары хлора, брома и йода. Напряжение разряда варьировалось от 150 до 250 вольт, ток разряда - от 1 до 2,5 ампер. Ионы ускорялись напряжением 25 киловольт. Магнитное поле устанавливалось таким, чтобы искомые соединения оказались на коллекторе - алюминиевой фольге толщиной 20 мкм. Во всех случаях вывод соединений на коллектор производился с помощью визуально наблюдаемого маркера с массой, близкой массе ожидаемого соединения: $^{184}\text{WO}_4^+ / M = 248$, $^{182}\text{W}_2^+ / M = 364$, $^{209}\text{Bi}_2^+ / M = 418$.

Так как большинство нуклидов астата и радона испытывают альфа-распад, наличие соединений астата и радона на коллекторе устанавливалось с помощью фотопластинок с ядерной фотозмульсией типа А2, которая чувствительна к альфа-частицам и имеет слабую чувствительность к электронам и гамма-лучам. На фотопластинках после их проявления отчетливо видно распределение альфа-радиоактивности на коллекторе (рис.1). Использование фотопластинок на этом этапе позволило не только уверенно заключить, что мы имеем дело с четко выраженными массовыми распределениями, но и точно выделить массовые линии для дальнейших измерений. Измерения альфа-спектров зон коллектора с соответствующими массами проводились с помощью полупроводникового спектрометра с $\text{Si}(\text{Au})$ -детектором площадью $\sim 7 \text{ см}^2$. Выбор детектора с такой площадью был обусловлен задачей свести до минимума неопределенности, связанные с большой протяженностью массовой линии, которая могла достигать 25 мм. Измерения проводились, как правило, в одних и тех же геометрических условиях при относительно небольших загрузках детектора. Разрешение спектрометра составляло 50 кэВ на линии 5850 кэВ и было вполне достаточным как для уверенной идентификации присутствующих в образцах нуклидов астата и радона, так и для их количественного сравнения (рис.2). Цифры, которые мы приводим в качестве оценок относительных количеств образовавшихся соединений, получены усреднением результатов 5-6 серий измерений. В случае радона относительные количества образовавшихся соединений определялись сравнением интенсивностей альфа-частиц с энергией 6037 кэВ / ^{210}Rn / , 5850 + 5866 кэВ / ^{211}Rn + ^{211}At / , 7450 кэВ / ^{211}Po / в массах $m = 210$ и 211 и в массах $M + m / m$ - прирост массы/. В ряде серий измерялись спектры промежутков между массовыми линиями. Разброс

Таблица

Газ	Потенциал ионизации /эВ/	Ионный ток на коллекторе /мкА/				Процент к X^+		
		X^+	X^{++}	X^{+++}	X_2^+	X^{++}	X^{+++}	X_2^+
He	24,58	5,5						
Ne	21,55	9,9	0,11			1,1		
		8,6	0,11			1,3		
Ar	15,75	47,0	3,2			6,8		
		48,0	4,2			8,7		
Kr	13,99	28,8	2,3			8,0		
		38,7	2,0			5,1		
Xe	12,12	60,5	4,7	0,056	0,18	7,8	0,09	
		38,5	2,5	0,056	0,2	6,5	0,15	0,3
Rn	10,74					9,0	0,5	
								0,11

азота в плазме может быть объяснено появление соответствующих изотопов радона с массами, на 14 единиц большими, чем масса нуклида. Можно предположить, таким образом, что мы наблюдаем RnN^+ .

С меньшим выходом образуется соединение радона с массой плюс 18. Вероятно, это RnH_2O^+ - ассоциат с молекулой воды.

С выходом 0,5% образуется молекула Rn_2^+ /район масс 420/. Кроме того, в районе массы 400 появляется какой-то ассоциат радона с выходом не менее 0,1%/рис.1 г/. В настоящее время мы не можем высказать каких-либо предположений о природе такого ассоциата радона, хотя не исключаем возможности, что это RnW^+ .

В исследованиях спектра масс с помощью фотопластинок при разделении астата были обнаружены почернения в местах, соответствующих массам 212-230. Анализ альфа-спектров показал, что в районе этих масс находятся только изотопы астата с $M \leq 211$.

Наибольший выход имеет соединение AtH^+ - 3,2%. Несколько в меньших количествах образуются соединения, в которых масса астата увеличивается на 16 и 17 единиц /рис.4/. Как и в случае с радоном, это соединения с кислородом и гидроксидом - AtO^+ и $AtOH^+$. С малым выходом образуется ассоциат AtH_2O^+ , дающий увеличение массы на 18 единиц.

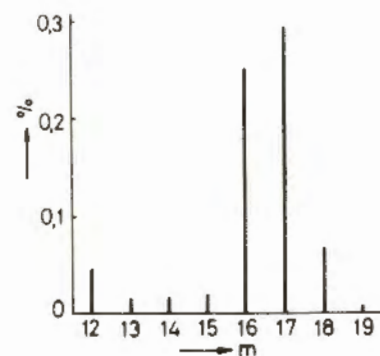


Рис.4. Количество образующихся соединений астата с массой $M_{At}+m$ в процентах относительно количества однозарядных ионов.

Существование молекулы астата в обычных условиях при комнатной температуре маловероятно, так как энергия диссоциации At_2 по экстраполяционным оценкам Кисера ¹⁴/составляет ~27 ккал/моль. В то же время ионизованная молекула астата может быть устойчивой при температуре в несколько сот градусов, поскольку энергия диссоциации At_2^+ , рассчитанная тем же автором, имеет величину 55,4 ккал/моль. Если на выходе из плазмы ионного источника произойдет гетеролитическая реакция $At^+ + At \rightarrow At_2^+$, то вполне возможно обнаружить на коллекторе ионизованную молекулу астата. Исходя из этого предположения, мы провели специальный опыт по поиску At_2^+ . На коллектор принимались массы 400-430. При почти полном отсутствии фоновых альфа-частиц проявилась альфа-активность в области массы 422. Альфа-спектр доказывает наличие в этом месте коллектора ²¹¹At, содержание которого составляло 0,03% от его количества в районе массы 211, получаемого обычно.

Низкий выход молекулы астата можно объяснить, кроме того, также и низкой концентрацией атомов астата, проходящих через разрядную камеру / $\sim 10^7$ атомов At в секунду/. Вероятно, выход можно повысить, если увеличить концентрацию астата в плазме ионного источника.

При добавлении галогенов в поток гелия во время разделения астата на коллекторе были зафиксированы массы, соответствующие соединениям $AtCl^+$ /рис.1д/, $AtBr^+$ /рис.1е/ и AtI^+ .

В случае добавления хлора наблюдались две массовые линии - 246 и 248, в которых астат-211 составлял по отношению к самому ²¹¹At⁺ - 0,37% и 0,13%. Отношение содержания изотопов хлор-35 и хлор-37 в природном хлоре /75,5% и 24,5%/ соответствует этим значениям.

На рис.1е видны две линии соединения $AtBr^+$, которые получались в опыте с добавкой паров брома. Эти линии соответствуют массам 290 и 292. Относительные содержания в них астата-211 /2,3% и 3,0%/ также примерно соответствует относительному содержанию стабильных изотопов ⁷⁹Br и ⁸¹Br в природе.

При электромагнитной сепарации астата в присутствии йода была зафиксирована только одна линия соединения $\text{At}^+ / 1,7\%$. При прекращении подачи йода в плазменный источник эта массовая линия пропадала.

ВЫВОДЫ

В плазме ионного источника образуются, кроме однозарядных и двухзарядных ионов радона, его молекула и ионы ряда соединений: RnN^+ , RnO^+ , RnOH^+ и $(\text{RnH}_2\text{O})^+$.

Для астата впервые обнаружена молекула At_2^+ . Наличием паров воды можно объяснить присутствие в плазме соединений астата с водородом - AtH^+ , кислородом - AtO^+ и гидроксидом - AtOH^+ , а также образование ассоциата $(\text{AtH}_2\text{O})^+$. Введение в плазму ионного источника галогенов приводит к четкому появлению на коллекторе соединений AtCl^+ , AtBr^+ и AtI^+ .

При поиске с помощью масс-сепаратора слабых эффектов необходимо иметь в виду широкий спектр продуктов, образующихся в плазме ионного источника и приходящих на коллектор.

В заключение авторы благодарят К.Я.Громова и В.А.Халкина за интерес к настоящей работе и обсуждение результатов и выражают признательность Б.П.Осиленко и Ц.Вылову за предоставленную для измерений аппаратуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fite W.L., Brackmann R.T. In Proceedings of 6th Intern. Conf. of Ionization Phenomenon in Gases Hybert, v.1, p.21, Paris, 1963.
2. Стародубцев С.В. и др. ДАН СССР, 1966, 168, с.325.
3. Bohme O.K. et al. J.Chem.Phys., 1970, 52, с.5094.
4. Holcombe N.T., Lampe F.W.J.Chem.Phys. 1972, 57, p.449.
5. Kebarle P., Hayms R.M., Searles S.K. J.Chem.Phys., 1967, 47, p.1684.
6. Aquilanti V. et al. J.Chem.Phys., 1965, 43, p.1969.
7. Adams N.G., Bohme D.K., Ferguson E.E. J.Chem.Phys., 1970, 52, p.5101.
8. Appelman E.H., Sloth E.N., Studier M.N. Inorg.Chem., 1966, 5, p.767.
9. Freeman J.H. Nucl.Instr.and Methds., 1965, 38, p.97.
10. Freeman J.H., Meilroy R.W. Nature, 1964, 201, p.69.
11. Вахтель В.М. и др. Радиохимия, 1976, 18, с.886.
12. Колачковски А., Норсеев Ю.В. ОИЯИ, Р6-6923, Дубна, 1973.
13. Афанасьев В.П. и др. ОИЯИ, 13-4763, Дубна, 1969.
14. Kiser R.W. J.Chem.Phys., 1960, 33, p.1265.

Рукопись поступила в издательский отдел
27 февраля 1980 года.