

УДК 536.422.4+539.16+541.27

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. И. КОГАН

ОДНОАТОМНЫЕ ЯДРА КОНДЕНСАЦИИ (ПРОЯВЛЕНИЕ ОДИНОЧНЫХ АТОМОВ Pb^{211})

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Сokolовым 22 VII 1970)

Исследования молекулярных ядер конденсации (мо.я.к.) ($1-3$) позволяют заключить, что первая стадия наблюдаемого эффекта — стадия присоединения к молекуле-ядру нескольких молекул пересыщенного пара проявляющего вещества (проявителя), обусловлена участием химического взаимодействия*. Если при этом физические условия пересыщения отвечают достаточно малому числу молекул в критическом зародыше при малой скорости спонтанного ядрообразования, то переход через потенциальный барьер зарождения дисперсной фазы реализуют преимущественно комплексы молекул проявителя, собранные и связанные посторонней молекулой-ядром. Требуемые химические свойства мо.я.к. могут в принципе иметь не только различные молекулы и радикалы, но и отдельные атомы комплексобразующих элементов с достаточно большой координационной емкостью. Можно предположить, что существуют системы, позволяющие на каждом таком атоме выращивать в газовой среде аэрозольную частицу, доступную прямому наблюдению. Распространение общего метода проявления мо.я.к. на «атомные ядра конденсации» (а.я.к.) позволило бы осуществлять счет отдельных атомов и получать уникальную информацию об индивидуальных свойствах свободных атомов. Однако до сих пор возможность проявления а.я.к. экспериментально не была доказана.

Трудности поиска а.я.к. начинаются со способа получения и количественного дозирования в поток газа микроконцентраций ($m \text{ см}^{-3}$ от единиц до 10^7 атомов (2)) чистого пара малолетучих комплексобразующих элементов. Методы прямого испарения таких элементов, методы фотохимического или термического разложения соответствующих летучих элементоорганических соединений применительно к данной специфичной задаче пока не разработаны. Для обхода возникающих здесь трудностей в нашей работе применен атомарный пар радиоактивного изотопа свинца (Pb^{211}), получающийся при распаде эманации актиния. Актинон (Rn^{219}), особенно удобен для этой цели. Период его полураспада 3,9 сек., а все дочерние продукты, кроме Pb^{211} с полураспадом 36,1 мин., распадаются весьма быстро. Через 30 сек. пребывания в атмосфере чистого инертного газа актинон образует атомарный пар Pb с содержанием примесей материнских и дочерних продуктов менее 1%. Концентрация атомов Pb^{211} легко определяется по радиоактивности осадка на плотном фильтре, а все ионы, являющиеся тривиальными я.к., убираются электрическим полем. Если найти проявитель для нейтральных атомов Pb , то эффект проявления а.я.к. (если он существует) может быть зафиксирован не только по измерениям зависимостей между концентрациями ($m, \text{ см}^{-3}$) дозируемых атомов и образующихся аэрозольных частиц ($n, \text{ см}^{-3}$), но и путем прямой констатации присутствия во всех дополнительно образованных частицах по одному атому свинца. Способность к образованию комплексов и достаточная

* Химическое взаимодействие мо.я.к. с молекулами проявителя может быть непосредственным или через промежуточные активирующие соединения (4).

координационная емкость атомов Рb позволяют считать их потенциально возможными а.я.к.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Тщательно очищенный от дисперсных и газовых примесей (аэрозольными фильтрами, активным углем и силикагелем) газ-носитель (воздух, N_2 , Ar, CO_2) подается в буфер 4 двумя непрерывными потоками: через штуцер 5 (9 л/мин) и трубку 2 (0,25 л/мин). Малый поток вносит в буфер примесь актинона, а основной поток постепенно подмешивается к малому,

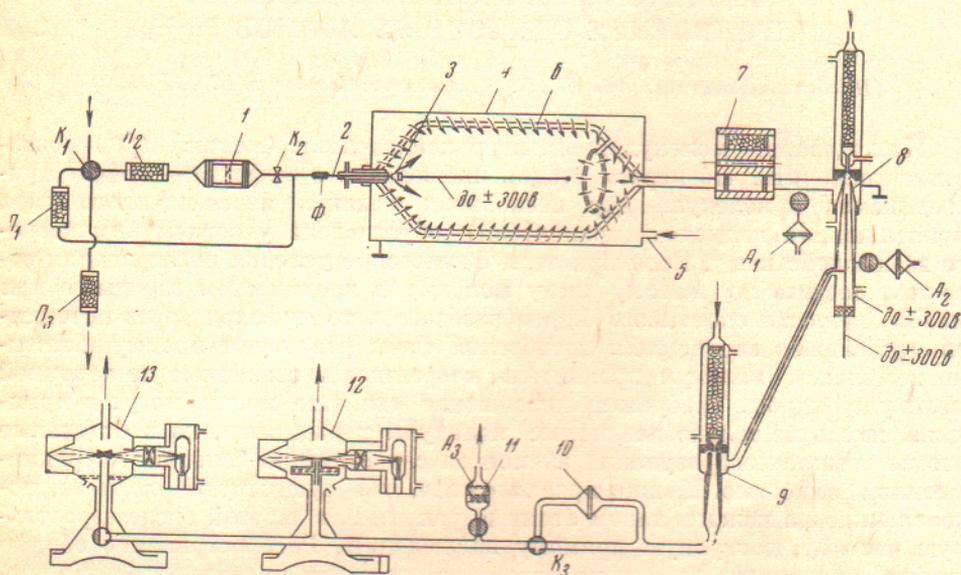


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — эманулирующий препарат актиния, 2 — тонкая трубка с фильтром Φ и жидкостной рубашкой, 3 — выход актинона в буфер 4, 5 — вход разбавляющего потока, 6 — пористая стенка, 7 — револьверное устройство с диффузионной батареей и калиброванными слоями сорбента, 8 и 9 — приборы типа КУСТ для дозировки пересыщенных паров: 8 — проявляющих веществ, 9 — укрупнителя первичных частиц; 10 — противопыльный фильтр, 11 — поглотитель газофазной радиоактивности, 12 — счетчик частиц аэрозоля, 13 — фотоэлектрический аэрозольный нефелометр ФЭН-58, A_1 , A_2 , A_3 — пробоотборы радиоактивности, K_1 — переключатель датчика актинона на буфер и на сброс, K_2 — зажим, K_3 — кран, Π_1 — Π_3 — патроны с активным углем

пронизывая пористую стенку 6 и препятствуя осаждению на ней атомов Рb. Объем, конфигурация пористой емкости и потоки в ней подобраны так, чтобы время пребывания в буфере радиоактивных атомов составляло около 30 сек. с малой дисперсией среднего значения. После буфера газовый поток, содержащий атомы свинца, проходит последовательно через смесители двух приборов типа КУСТ (⁵, ⁴⁻³). В первом приборе 8 создается пересыщение пара искоемых проявляющих веществ, во втором 9 — стандартного укрупнителя первичных частиц — диизобутилфталата. Дозирующие пар потоки газа через испарители приборов — 1 л/мин. Монодисперсный аэрозоль с радиусом частиц $0,23 \pm 0,02 \mu$ поступает из прибора 9 в аэрозольные нефелометры (⁶) 12 и 13 для измерения счетной концентрации частиц: в приборе 12 — путем ультрамикроскопического счета частиц (⁷), в приборе 13 — путем непрерывных фотоэлектрических измерений рассеянного света, проградуированных (⁸) по счетным концентрациям монодисперсного аэрозоля. Пробоотборы радиоактивности A_1 , A_2 , A_3 позволяют определять концентрацию атомов Рb²¹¹ в потоке до и после проявления, причем на A_3 атомы Рb могут проникать через слой зерен сорбента 11 только в аэрозольных частицах. Для удаления ионов можно включить электрическое поле в буфере на входе потока в прибор 8 и на

всем протяжении зоны пересыщения проявителя. В приборе 9 газные ионы не проявляются. Для десорбции летучих загрязнений буфер и трубка 2 предварительно прокаливались в вакуумной печи при 400°C , а непосредственно в установке перед опытами эти участки и коммуникация до прибора 9 нагревались через жидкостные рубашки до 90° и промывались чистым газом. Температурной тренировке не подвергался только датчик актинона 1 во избежание изменений эманулирующей способности препарата актиния. Опыт показал, что для исключения влияния летучих продуктов радиолитического распада, накапливающихся в датчике, трубку 2 необходимо охлаждать до -30° . Рабочая температура буфера и смесителя 8 $+14,6^{\circ}$. Проверка действия буфера показала, что атомы Рb в потоке за буфером не ионизированы. Включение электрического поля за буфером не изменяет их концентрации, но поле в буфере уменьшает ее на два порядка. Абсолютная концентрация на входе в прибор 8 (при отсутствии поля в буфере) $27-30$ атомов в см^{-3} .

В предварительном поиске проявляющих веществ за показатель наличия эффекта принимался вынос активности a_3 в пробоотбор A_3 не менее 5% от активности a_1 в A_1 при концентрации фона спонтанных частиц $n_{\text{сп}} \leq 300 \text{ см}^{-3}$. Проникновение атомов свинца в A_3 за счет их диффузионного осаждения на фоновых частицах, согласно расчету и опыту, на три порядка меньше. Общий фон пробы и прибора в идентичных опытах с непроявляющимися веществами на 1-2 порядка меньше принятого показателя. Таким образом, a_3/a_1 характеризует только коэффициент проявления атомов Рb $\kappa = n/m$.

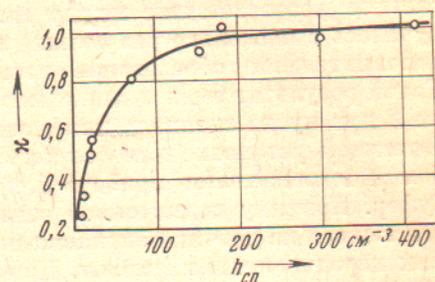


Рис. 2. Зависимость коэффициента проявления атомов Рb от пересыщения пара дипиколиновой кислоты (фона спонтанных частиц)

Были испытаны следующие вещества: диоктилсебадинат, триэфир монохлоргидрина пентаэритрита масляной кислоты, бегеновая кислота, лимонная, аминомасляная, гексаметилендиаминтетрауксусная, нитробарбитуровая, рубеоановодородная и дипиколиновая кислоты. Во всех случаях, кроме последнего, получен отрицательный результат ($\kappa < 0,05$)*. Отчетливый положительный результат ($0,05 < \kappa \rightarrow 1$) дало применение в качестве вещества проявителя — дипиколиновой (пиридин-2,6-дикарбоновой) кислоты (ДПК). Дальнейшие подробные исследования проводились только с этим проявителем.

На рис. 2 представлена зависимость κ от пересыщения пара ДПК, характеризующего концентрацией спонтанно образованных частиц ($n_{\text{сп}}$). Из графика видно, что уже при $n_{\text{сп}} = 170-200 \text{ см}^{-3}$ $\kappa \approx 1$, т. е. проявляется каждый атом Рb. Изменению $n_{\text{сп}}$ от 10 до 200 соответствует изменение температуры испарителя прибора 8 от 132 до $136,5^{\circ}$ при температуре смесителя $14,6^{\circ}$. Замена воздуха на Ar , N_2 или CO_2 практически не сказывается на эффективности проявления атомов Рb в парах ДПК. Измерения при помощи устройства 7 коэффициента диффузии D атомов Рb в воздухе перед их проявлением дали при комнатной температуре величину, близкую к $0,09 \text{ см}^2/\text{сек}$. Расчетное значение D без учета неупругих взаимодействий при столкновениях атомов Рb с молекулами воздуха равно $0,102 \text{ см}^2/\text{сек}$. Получено хорошее согласие между измерениями концентраций m атомов радиоактивного свинца (в пробоотборе A_3) и приращением концентрации n аэрозольных частиц при пуске актинона; в каждой частице оказывается по одному атому Рb.

* Ранее при несколько иной схеме опытов проверялось действие типичных активаторов проявления мо.я.к. (4): щавелевой, лимонной, мезаксалеовой и дисаконитовой кислот. Результат был также отрицательным.

Таким образом, возможность осуществления воспроизводимого процесса выращивания аэрозольной частицы на каждом отдельном атоме свинца можно считать установленной. Вероятно, свинец не представляет исключения; его выбор был связан в основном с методическими преимуществами.

Применение в данной работе двух независимых методов исследования (меченые атомы и проявление мо.я.к.) позволило выявить также другой интересный эффект, непредвиденный при постановке работы.

В предварительных опытах длительное время мы получали парадоксальное несоответствие между измеряемыми величинами m и n : n — получалось в несколько раз больше m , т. е. на каждый атом Pb приходилось дополнительное образование нескольких «пустых» аэрозольных частиц. Такой результат имел и имеет место, если не применять охлаждение трубки 2 при пуске актинона или если оставить на длительное время в неработающей установке неперекрытой газовую коммуникацию между буфером 4 и смесителем прибора 8, допуская диффузию паров проявителя в буфер. Причину подмеченной связи естественно заподозрить в возможности выноса из датчика актинона или испарения со стенок буфера примесных нерадиоактивных мо.я.к. При этом, однако, требуется дополнительно объяснить особенности таких мо.я.к., заключающиеся в том, что они проявляются только при пуске актинона в буфер, исчезают при наложении электрического поля в буфере, но индифферентны к электрическому полю после буфера. Исследования показали, что такие мо.я.к. действительно возникают при введении в ионизированный газ молекул многих веществ, в том числе ДПК и SO_2 . Ионно-молекулярные реакции, вызывающие эти интересные превращения, заслуживают специального изучения. Здесь они проявили себя, как помехи и были исключены тщательной очисткой газа.

Автор выражает благодарность помогавшим ему в проведении опытов В. И. Розовой и К. К. Кочурину.

Поступило
22 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. И. Коган, ДАН, 161, № 2, 388 (1965). ² Я. И. Коган, Л. Е. Донецкая, и др., ДАН, 179, № 5, 1145 (1968). ³ Я. И. Коган и др., ЖФХ, 45, № 4 (1971). ⁴ Я. И. Коган, Э. В. Садовникова, В. Е. Чумаков, Авт. свид. № 231206; Бюлл. изобр., № 35 (1969). ⁵ Я. И. Коган, З. А. Бурнашева, ЖФХ, 34, в. 12, 2631 (1960). ⁶ Я. И. Коган, Зав. лаб., № 2, 215 (1958). ⁷ Я. И. Коган, В. И. Лунев, А. А. Введенский, Авт. свид. № 179493; Бюлл. изобр., № 5 (1966). ⁸ Я. И. Коган, М. Е. Панкратова, Колл. журн., 31, № 4, 623 (1969).