

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТРИТИЯ

А. Б. Сазонов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Москва, absazonov@mail.ru

В лекции приведен аналитический обзор публикаций разных лет, посвященных химической активности трития, индуцированной его собственным излучением. Особое внимание уделяется реакциям, приводящим к образованию органически связанного трития в техногенных средах. Предлагаются методы исследования тритий содержащих систем без использования высокоактивных открытых источников излучения.

Введение

Развитие ядерной, а в будущем и термоядерной энергетики связано с необходимостью решения проблемы глобального загрязнения биосферы радионуклидами, образующимися в реакторе при делении или получаемыми путем активации мишеней в потоке нейтронов. Одним из таких радионуклидов является тритий, принадлежащий к группе генетически значимых радионуклидов. Повышенная опасность трития обусловлена тем, что он, являясь изотопом водорода, способен обмениваться с водородом воды и других соединений, входящих в состав живого организма; в частности, он может быть усвоен молекулами ДНК [1].

Тритий, поступающий в организм человека, существует в виде двух химических форм: свободной тритийсодержащей воды (НТО) и органически связанного трития (ОСТ) [2]. При одинаковом количестве трития ОСТ представляет более серьезную угрозу для организма человека, чем НТО, по двум основным причинам. Во-первых, ОСТ с большей вероятностью войдет в состав ДНК, чем лабильный тритий, поступающий в организм с молекулами воды. Поскольку β -частицы трития имеют малый пробег (\sim мкм), разница в повреждениях, нанесенных тритием, который содержится в ядре клетки, и тем, который находится в цитоплазме, будет велика. Вторая причина – в разной скорости выведения. Эффективный период полувыведения трития из свободной воды организма составляет около 10 суток. ОСТ выделяется с двумя периодами полувыведения: 30 и 450 суток. Очевидно, что в последнем случае доза облучения будет в десятки раз выше.

Как известно, к образованию ОСТ из НТО, попадающей в окружающую среду с выбросами предприятий, приводит к ее усвоению растениями и микроорганизмами [3]. Однако органические соединения, в которых атом трития связан с атомом углерода, способны образовываться уже на стадии операций с тритием и его соединениями, особенно в тех звеньях технологических цепочек

чек, где концентрация трития высока. Далее эти соединения способны вместе с воздухом и водой поступать в организм (через кожу, легкие, желудочно-кишечный тракт), создавая повышенный риск для работающего персонала и населения, проживающего вблизи объектов, где ведутся работы с тритием.

Загрязнение органических соединений тритием в техногенных средах происходит, главным образом, в результате их контакта с тритий содержащими смесями изотопов водорода (T_2 , HT и DT) или с тритий содержащей водой. При этом имеют место быстрый изотопный обмен с образованием, как правило, лабильного трития, медленный (каталитический) изотопный обмен с образованием непосредственно ОСТ, радиационно-индуцированный изотопный обмен, а также радиолитический распад основных соединений, приводящий к образованию побочных продуктов (примесей в основном веществе), в которых водород замещается на тритий путем изотопного обмена. Наконец, тритий способен встраиваться в молекулы продукта в ходе реакций его образования. Высокая удельная активность трития в сочетании с малым пробегом β -частиц приводит к тому, что по мощности дозы, поглощенной в среде, содержащей радионуклид, он стоит наравне с ^{239}Pu . В связи с этим радиолитическая составляющая во всех процессах с участием трития не является пренебрежимо малой. Следует также учитывать, что в реальных системах с газообразным тритием в том или ином количестве присутствует воздух, являющийся источником кислорода, азота, а также углерода в форме CO_2 . Следовательно, органические тритийсодержащие молекулы способны образоваться уже на стадии контакта T_2 с воздухом. Другие пути образования тритийсодержащих продуктов – контакт органических жидкостей с тритием и тритиевой водой.

Для решения проблемы техногенного ОСТ необходимо иметь по возможности наиболее полную картину эволюции химических форм трития как радиоизотопа водорода в техногенных средах. При этом следует подчеркнуть, что получение количественных оценок (прогнозов, рисков и т. п.) связано с изучением кинетики реакций образования ОСТ. В связи с этим в круг настоящего обзора литературы попадают реакции трития, индуцированные его излучением, т. е. протекающие вследствие 1) радиолитического распада компонентов системы с тритием; 2) химической активности тритийсодержащих фрагментов отдачи, образующихся при радиоактивном распаде.

1. Источник энергии. Первичные реакционноспособные частицы

Тритий (Т) – β -радиоактивный изотоп водорода с периодом полураспада 12,3 года, что соответствует скорости распада примерно 5,5 % в год. Распад происходит до стабильного ^3He с испусканием антинейтрино и электрона (β -частицы). Максимальная энергия β -частиц E_β равна 18,6 кэВ, средняя – около 5,6 кэВ. Радиоактивный β^- -распад сопровождается увеличением электрического заряда ядра, что приводит к соответствующим химическим превращениям. Так, например, если атом трития до распада был связан с электрически нейтральным органическим радикалом R, β^- -распад приводит к появле-

нию катионов $R-{}^3\text{He}^+$; последние в подавляющем большинстве случаев распадаются на нейтральный атом ${}^3\text{He}$ и карбокатион R^+ . Такой механизм образования реакционноспособных частиц называют *нуклеогенным*.

Различают несколько источников химического возбуждения вследствие β^- -распада: 1) увеличение атомного номера элемента; 2) положительный заряд образующегося дочернего иона; 3) энергия отдачи – следствие закона сохранения импульса; 4) возбуждение электронной подсистемы – следствие «мгновенного» изменения заряда ядра; 5) искаженная геометрия дочернего иона. Обычно все эти эффекты приводят не только к разрыву связи между дочерним атомом и остатком молекулы, но и к вторичным молекулярным процессам, например, многократной ионизации, электронному и колебательному возбуждению и т. п. [4].

Непосредственным и наиболее заметным следствием β^- -распада является изменение атомного номера элемента, определяющее способность или неспособность дочернего атома сохранять старые химические связи и образовывать новые. Если радиоактивный атом первоначально был химически связан с другими атомами, изменения его атомного номера часто уже достаточно для разрыва межатомных связей. В частности, это наблюдается при распаде трития, так как дочерним атомом является атом инертного газа – гелия. Важную роль при разрыве химических связей играет и другой эффект – образование положительного иона нуклеогенного происхождения. Таким образом, атомно-молекулярные процессы в первичных нуклеогенных частицах будут определяться, главным образом, свойствами атома, первоначально связанного с атомом трития. Например, ион ${}^3\text{He}-\text{H}^+$, если он образовался в основном электронном состоянии в результате распада трития в молекуле НТ, будет вести себя как стабильная, недиссоциирующая частица, поскольку межатомное взаимодействие в данном случае сводится к притяжению (энергия связи $\text{He}-\text{H}^+$ равна 1,85 эВ). И, наоборот, при образовании иона $(\text{CH}_3-{}^3\text{He})^+$ из-за отталкивающего характера взаимодействия между атомами гелия и углерода связь С–He будет существовать лишь в течение времени, сравнимого с периодом соответствующего колебания.

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

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

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

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

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

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

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

Как следует из выражений (1) и (2), энергии отдачи оказывается недостаточно для разрыва связи в ионе $^3\text{He}-\text{H}^+$, так как $E_{(\text{max})} = 1,8 \text{ эВ} < 1,85 \text{ эВ}$.

Однако для других, более тяжелых молекул $E_{(\text{max})}$ увеличивается вплоть до 3,6 эВ. В случае тритированного ацетилен (энергия связи $\text{He}-\text{R}^+$ равна 1 эВ) примерно в половине случаев наблюдается диссоциация образующихся нуклеогенных ионов $^3\text{He}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}^+$. Для молекул еще более сложного строения статистическое рассмотрение приводит к следующему правилу: вероятность локализации энергии на «нужной» химической связи уменьшается с ростом числа атомов и химических связей, вследствие чего вероятность *удержания* дочернего атома увеличивается. Однако для углеводородов, не принадлежащих к ацетиленовому ряду, удержание отсутствует благодаря отталкивающему характеру взаимодействия $\text{C}-\text{He}$.

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

Рассматривая эффект «встряхивания» с чисто химической точки зрения, можно сказать, что орбитали $1s$ атома Т и иона $^3\text{He}^+$ не перекрываются полностью. Следовательно, в результате мгновенного изменения атомного номера электрон имеет ненулевую вероятность оказаться в состоянии ином, нежели

основное состояние $1s$, то есть образуется возбужденный нуклеогенный ион. Согласно Мигдалу, вероятность образования иона ${}^3\text{He}^+$ в состоянии (n, l) равна квадрату интеграла перекрытия соответствующих волновых функций:

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

(здесь n и l – главное и орбитальное квантовые числа, dv – элемент объема). Сумма вероятностей переходов во все связанные состояния сходится к некоторому пределу P_Σ . Величина $1 - P_\Sigma$ дает вероятность попадания электрона в энергетический континуум, то есть образования иона ${}^3\text{He}^{2+}$. В случае изолированных атомов трития около 70 % распадов приводят к образованию иона ${}^3\text{He}^+$ в основном состоянии и около 25 % к образованию первого возбужденного состояния (40,5 эВ); 2,5 % распадов дают остальные возбужденные состояния, а еще 2,5 % – ионы ${}^3\text{He}^{2+}$. Вычисления по формуле (3) и эксперимент дают хорошо согласующиеся друг с другом результаты.

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

Таким образом, нуклеогенные частицы, образующиеся при распаде трития в составе молекул, обладают химической активностью. Если материнская молекула первоначально содержала более одного атома трития (например T_2 , ST_4 или T_2O), то атомы трития, остающиеся в составе нуклеогенных частиц, вовлекаются в химические реакции. В случае приведенных выше примеров полностью тритированных метана и воды первичными реакционноспособными частицами будут CH_3^+ и OT^+ соответственно. Отдельно следует рассмотреть распад трития в составе T_2 . Как было показано выше, в этом случае образуется недиссоциирующий ${}^3\text{HeT}^+$. Родство атома гелия к протону (тритону) – самое низкое среди всех других атомов и молекул, поэтому его столкновения с молекулами приводят к образованию тритированных ониевых ионов: водорода, метана, воды и т. д. (см. рис. 1).

Вторым источником появления реакционноспособных частиц в тритий-содержащих средах являются испускаемые при распаде β -частицы. Взаимодействие их с веществом приводит к образованию электрон-ионных пар (а также возбужденных молекул) и дает начало процессам, получившим название *радиолитических*. Воздействие ионизирующего излучения на веществ-

во, материал, химическую систему принято называть облучением, а химические эффекты, вызываемые облучением – радиационно-химическими эффектами. Мерой этих эффектов служит *радиационно-химический выход* G – число изменившихся (возникших, распавшихся, перестроившихся) частиц (молекул, ионов, радикалов) на 100 эВ поглощенной энергии.

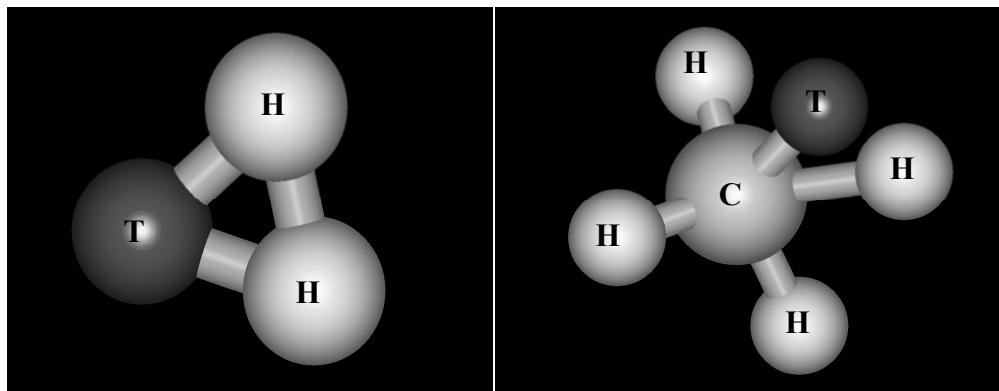


Рис. 1. Структура тритированных иониевых ионов водорода и метана

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

При действии ионизирующего излучения на вещество начальный выход промежуточных продуктов радиолитического распада (электронов, ионов, возбужденных молекул) чаще всего имеет значение порядка 10. Промежуточные высокорекционноспособные частицы (ионы, электроны, возбужденные молекулы) либо взаимодействуют между собой, либо распадаются, либо реагируют с исходным веществом или находящимися в нем примесями, так что возможны три основные ситуации.

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

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

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

Весь ход радиолитического распада от начального момента воздействия ионизирующего излучения на вещество до окончания процесса образования стабильных про-

дуктов принято делить на три последовательные стадии. Первая стадия – взаимодействие ионизирующего излучения с веществом и образование промежуточных продуктов первого поколения. Ее обычно называют *физической* стадией радиолита. Вторая стадия – процессы, протекающие за время существования треков заряженных частиц. Эту стадию обычно называют *физико-химической*, или негомогенной. Третья стадия – процессы, протекающие в объеме системы после «размывания» трековых структур в результате диффузии. Ее принято называть *химической*, или гомогенной [6].

При небольшой концентрации трития радиолитические процессы затрагивают, главным образом, молекулы второго реагента (субстрата), приводя к накоплению продуктов радиолита, не содержащих тритий. Расчет, основанный на использовании данных о радиационно-химическом выходе и оценке дозы, получаемой системой, показывают, что скорость образования тритированных продуктов радиолита в алканах является пренебрежимо малой при удельной активности менее 0,5 мКи/моль. Данное заключение было подтверждено и экспериментально [7]. Таким образом, при малой концентрации трития действие его на субстрат сводится к реакциям активной нуклеогенной формы, образующейся в результате распада. Вероятность взаимодействия продуктов радиолита с тритийсодержащими частицами пропорциональна их концентрации и, таким образом, вклад радиолитических процессов в реакции с участием трития пропорционален квадрату его концентрации. В то же время вклад нуклеогенных процессов прямо пропорционален концентрации трития. Как показывают оценки, оба процесса вносят одинаковый вклад в образование тритийсодержащих продуктов реакции при концентрации трития около 100 Ки/моль (рис. 2). При еще более высоких концентрациях трития радиолитиз начинает играть основную роль.

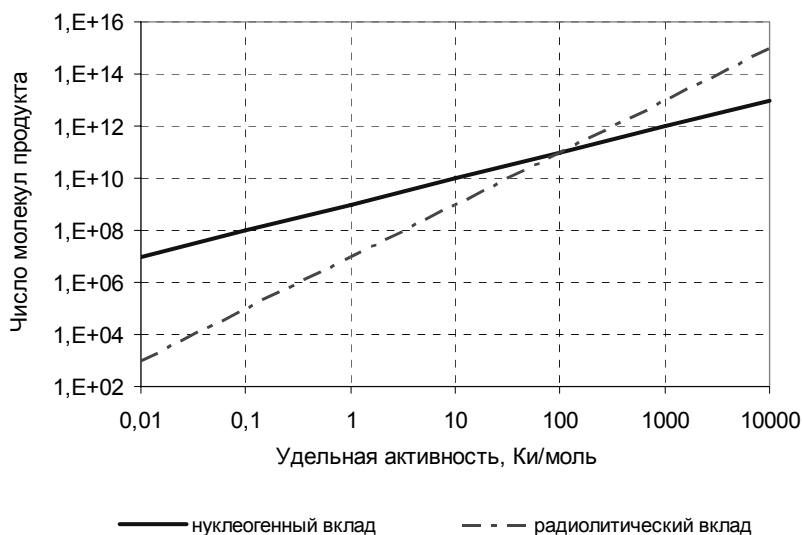


Рис. 2. Соотношение вклада нуклеогенных и радиолитических процессов в реакции $\text{АН}_2 + \text{АТ}_2 \rightarrow \text{АНТ}$

Ниже будут подробно рассмотрены несколько важных процессов, происходящих в системах с тритием под действием его собственного излучения. Их перечень и основные характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химические превращения, инициированные распадом трития
в двухкомпонентных системах

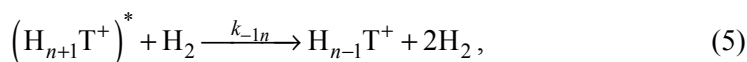
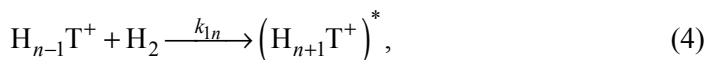
Реагент	Химическая форма трития	
	HT, T ₂	HTO, T ₂ O
H ₂ , D ₂	Радиационно-индуцированный изотопный обмен	Радиолиз воды в присутствии водорода
O ₂	Радиационное автоокисление	Радиолиз воды в присутствии кислорода
RH	Образование меченых органических соединений, крекинг, полимеризация √	Образование меченых органических соединений, крекинг, полимеризация, радиационное окисление √

√ – набор тритийсодержащих продуктов зависит от концентрации трития.

2. Радиационно-индуцированный обмен в молекулярном водороде

Исследования радиационно-индуцированного изотопного обмена в молекулярном водороде начались еще в середине XX века [8]. Довольно скоро были установлены основные особенности этой реакции: ион-молекулярный механизм, в котором основную роль играют положительно заряженные кластеры с нечетным числом атомов (рис. 3), цепной характер процесса и, как следствие, высокая чувствительность к примесям [9]. Последнее обстоятельство привело к тому, что значения радиационно-химического выхода, константы скорости или длины цепи долгое время оставались определенными весьма неточно. Например, в работе Терао и Бека [10] максимальный выход реакции радиационно-индуцированного H-D обмена при атмосферном давлении составил $1,3 \cdot 10^8$ молекул HD на пару ионов (использовалось мягкое рентгеновское излучение, H₂ и D₂ очищались пропусканием через палладиевый фильтр). Гальрозе с сотр. получили в аналогичных условиях выход $4 \cdot 10^{10}$ [11].

Известны попытки теоретических расчетов скорости установления равновесия в смеси изотопов водорода, содержащей тритий [12, 13]. Согласно [13], механизм изотопного обмена включает следующие элементарные реакции: ассоциацию (4), вызванную столкновением, диссоциацию (5, 7) и изомеризацию (6) ионных кластеров H₅⁺, H₇⁺ и т. д.



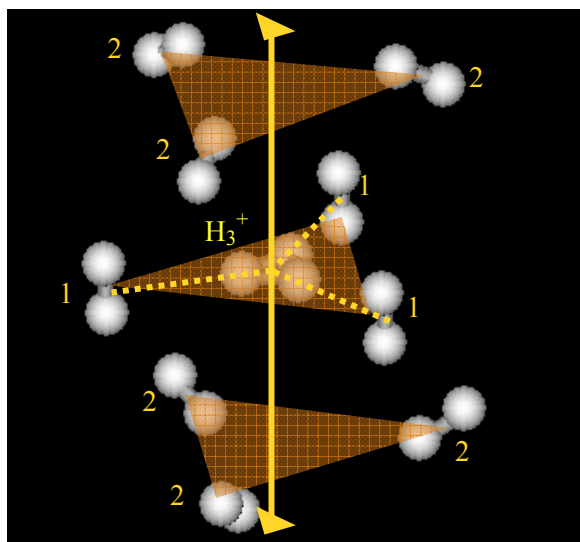
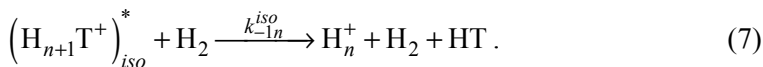
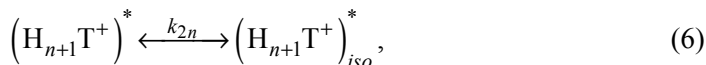


Рис. 3. Структура ионных кластеров водорода. H_3^+ – ядро кластера, 1 (2) – молекулы первой (второй) координационной сферы

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

Экзотермическая реакция (4) – присоединение молекулы водорода к кластеру размера $n = 3, 5, 7$ и т. д. – приводит к образованию кластера размера $n + 2$ в возбужденном состоянии (здесь и далее возбужденные состояния отмечаются «звездочкой»); возбуждение в данном случае носит, главным образом, колебательный характер. Результатом термически нейтральной (если не принимать во внимание очень малую разницу в энергии колебаний) реакции (6) является обмен изотопами между ядром кластера (H_3^+) и молекулой из первой координационной сферы.

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

$$k^1 = x_+ \sum_{n=3,5,7,\dots}^{\infty} x_n \frac{k_{1n} k_{2n} [\text{H}_2]}{k_{1n} [\text{H}_2] + r_n k_{2n}}, \quad (8)$$

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

$$x_+ = \frac{(m_e kT)^{3/4}}{\hbar} \sqrt{\frac{\lambda G x_T}{P}}, \quad (9)$$

где λ – постоянная распада трития; G – выход ионных пар в водороде на 1 распад ($G \approx 155$ [14]); x_T – атомная доля трития в смеси изотопов водорода, T и P – абсолютная температура и давление соответственно.

Мольные доли x_n положительно заряженных кластеров определяются из условий термодинамического равновесия, сохранения заряда и материального баланса. В работе [13] константы равновесия реакций

$$\text{T}_n^+ + \text{T}_2 = \text{T}_{n+2}^+ \quad (10)$$

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

Для расчета констант скорости k_1 авторы работы [13] воспользовались известным из теории ион-молекулярных реакций соотношением, следующим из теории Ланжевена,

$$k_{1n} = \frac{e}{\epsilon_0} \sqrt{\frac{\alpha}{8\mu_{n+2}}}, \quad (11)$$

в котором α – поляризуемость молекулы H_2 ($8,9 \cdot 10^{-41} \text{ Ф} \cdot \text{м}^2$ [14]); μ_{n+2} – приведенная масса взаимодействующих частиц (кластера размера n и двухатомной молекулы); e и ϵ_0 – заряд электрона и диэлектрическая постоянная соответственно. Что касается константы скорости мономолекулярного превращения k_2 , то для нее применима формула, следующая из теории активированного комплекса:

$$k_{2n} = L_{n+2}^\ddagger \frac{kT}{2\pi\hbar} \frac{Q_{n+2}^\ddagger}{Q_{n+2}} \exp\left(\frac{E_{n+2} - E_{n+2}^\ddagger}{kT}\right), \quad (12)$$

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

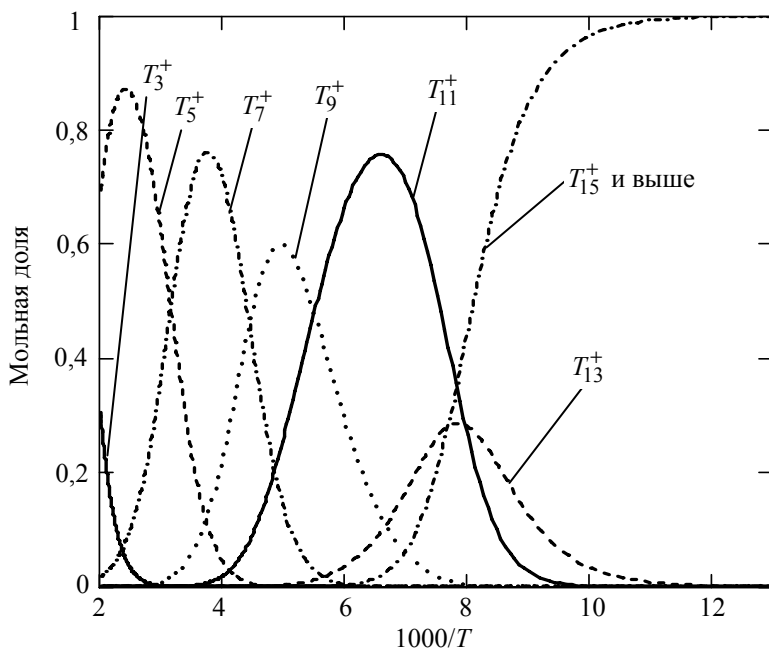


Рис. 4. Зависимость мольной доли ионных кластеров трития от температуры

Квантовохимическими методами SCF RHF и MP2 были также рассчитаны характеристики переходных состояний, определяющих пути изомеризации изотопно-замещенных кластеров. С целью получения нижней оценки скорости изотопного обмена расчеты проводили только для полностью тритированных кластеров T_n^+ . На основании результатов расчетов из соотношений (8) и (11–12) были определены зависимости скорости изотопного обмена в рассматриваемой системе от температуры, давления и концентрации трития.

Высота потенциального барьера изомеризации для T_5^+ , T_7^+ и T_9^+ , рассчитанная двумя методами, оказывается меньше, чем энергия образования кластера. Это означает, что при столкновении иона с молекулой происходит статистическое перемешивание изотопов между ядром T_3^+ и молекулами первой координационной сферы, и реакция идет с константой $k^1 = k_{1n}[\text{H}_2]/r_n$, слабо зависящей от температуры. Для более тяжелых кластеров соударения, приводящие к обмену, должны быть термически активированными. Поиск переходных состояний кластеров T_{17}^+ и выше осложняется большим количеством атомов и, следовательно, сложностью и трудоемкостью расчета. Однако при переходе от T_9^+ к T_{15}^+ высота потенциального барьера остается практически постоянной, т. е. молекулы второй (а также третьей и т. д.) координационной сферы не препятствуют изомеризации. В связи с этим можно считать, что реакционная способность всех кластеров выше T_9^+ одинакова.

Метод Хартри-Фока (SCF RHF) предсказывает завышенную по сравнению с экспериментальной энергию активации обмена: в интервале 200–77 К константа скорости уменьшается на 8 порядков. Метод MP2 более адекватно воспроизводит рельеф поверхности потенциальной энергии и дает совпадающий с экспериментальным результат: уменьшение константы скорости на 3,5 порядка. Поскольку, согласно как предлагаемой модели, так и экспериментальным данным, при $T \approx 300$ К уже реализуется ланжевенковский предел скорости, абсолютные значения константы скорости в рассматриваемом интервале температур также совпадают [15].

Таким образом, реакционная способность кластеров в реакции изотопного обмена различна: обмен в H_5^+ , H_7^+ и H_9^+ идет без термической активации, тогда как для более тяжелых кластеров энергия активации составляет ~ 10 кДж/моль. Характерное время обмена в химически чистом T_2 , содержащем примеси других изотопов водорода, при 0,5 атм. и $T > 200$ К составляет несколько секунд, а с при 77 К – около 10 ч (рис. 5). Так как в обмене принимают участие все существующие в данных условиях кластеры, его скорость сложным образом зависит от давления. При высоких температурах порядок реакции по давлению равен 1,5, а при низких 0,5. Скорость обмена пропорциональна концентрации T в степени 1/2.

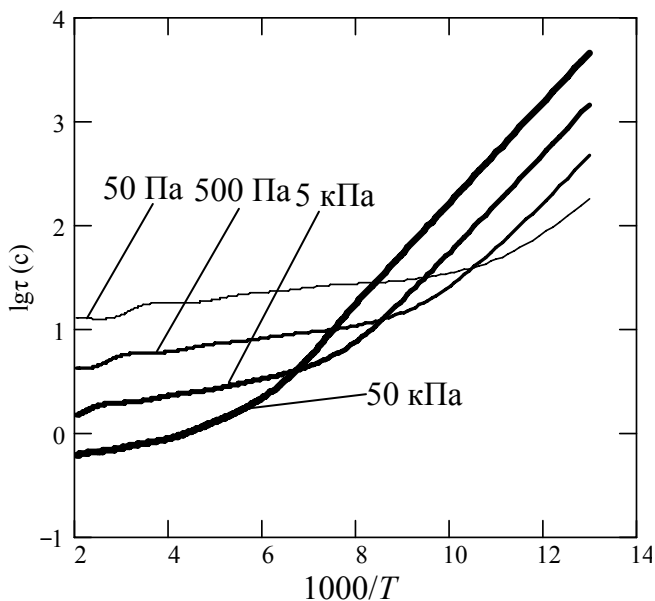


Рис. 5. Зависимость характерного времени установления изотопного равновесия от температуры

3. Радиационное автоокисление T_2

Автоокисление газообразного трития при его смешении с кислородом начинается с образования молекулярных ионов TO_2^+ в возбужденном состоя-

нии. Появление этих ониевых ионов по нуклеогенному механизму обусловлено тем, что энергия сродства к протону (тритону) у молекул O_2 выше, чем у атома He или молекулы T_2 . Кроме того, при действии β -излучения трития на кислород в результате ионизации появляются ионы O_2^+ . Рекомбинация TO_2^+ и O_2^+ с термализованными электронами приводит к образованию атомарного кислорода, причем в последнем случае – возбужденного (1D). Схема соответствующих превращений представлена на рис. 6. Возбужденные атомы O и ионы O_2^+ , взаимодействуя с молекулярным тритием, дают T и OT радикалы. С их появлением процесс быстро переходит в режим хорошо известного в химии свободно-радикального окисления водорода кислородом, представляющего собой разветвленную цепную реакцию.

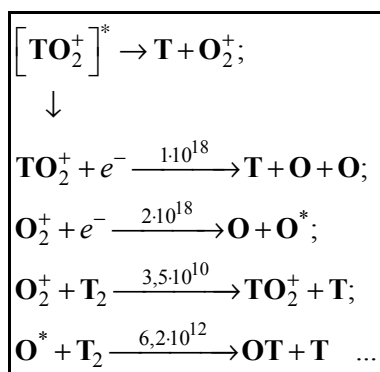


Рис. 6. Начальная стадия автоокисления трития; константы скорости реакций указаны в $см^3/(моль \cdot с)$ для температуры 300 К

Кинетика автоокисления трития интенсивно изучалась как экспериментально, так и теоретически [16–17]. На рис. 7 представлена зависимость глубины превращения от времени для смесей трития с кислородом различного состава [16]. Можно видеть, что при малой концентрации трития окисление происходит сравнительно медленно: даже 1%-ная смесь трития с кислородом уравнивается на протяжении двух недель. Что касается смесей с более высоким содержанием трития, то для них при определенных условиях (способ смешивания газов, геометрия реакционного сосуда, наличие или отсутствие ингибирующих примесей и т. п.) может реализовываться автоокисление в режиме взрыва гремучей смеси.

В заключение этого раздела необходимо отметить, что в смесях газообразного трития с воздухом параллельно с автоокислением происходит и образование тритированного аммиака вследствие взаимодействия с азотом. Механизм этого превращения, вероятно, напоминает механизм синтеза аммиака из азото-водородной смеси, за исключением начальной стадии: от момента появления первичных реакционноспособных частиц до установления стационарных концентраций свободных радикалов. Образование NT_3 в смесях трития с азотом изучалось экспериментально [18]. В результате было показано, что

этот процесс протекает весьма и весьма медленно. Максимальная скорость превращения соответствует мольной доле трития около 80 % и составляет при атмосферном давлении около $4 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·ч), т. е. время установления равновесия измеряется месяцами. Следует также учитывать, что, в отличие от автоокисления, равновесие реакции образования аммиака при нормальных условиях смещено в сторону реагирующих веществ, поэтому степень связывания трития в аммиак не превышает 10 %. Кроме того, сам аммиак способен окисляться кислородом. Таким образом, в смеси трития с воздухом основным химическим процессом является его автоокисление.

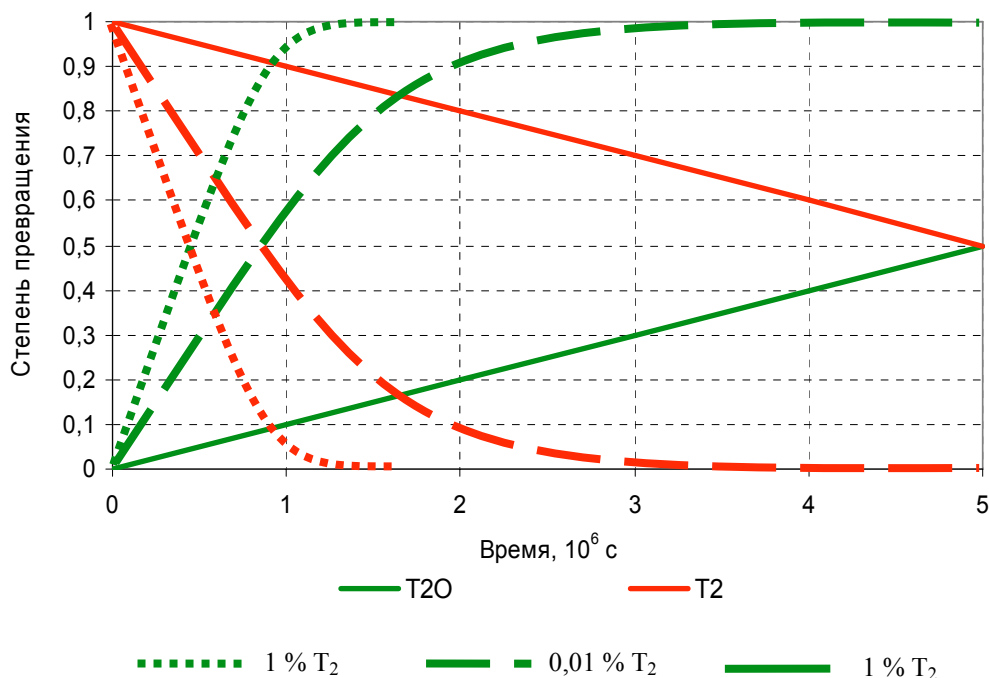


Рис. 7. Кинетика автоокисления трития в смесях с кислородом (расчет, [16])

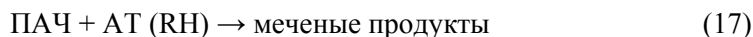
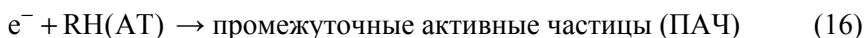
4. Взаимодействие T_2 с органическими молекулами

Более 50 лет назад Вильцбахом был предложен простейший метод получения меченных тритием органических соединений: метод газовой экспозиции вещества в атмосфере трития на протяжении нескольких дней или недель [19]. Как показали более поздние исследования, выход основного тритийсодержащего продукта оказывается, как правило, невысоким, но в ходе экспозиции образуется целый набор побочных продуктов, также меченных тритием. В первую очередь, это объясняется тем, что при действии трития на субстрат в общем случае имеет место конкуренция между уже обсуждавшимися выше нуклеогенным





и радиолитическим



механизмами. Преобладание того или другого процесса зависит от начальной химической формы трития, а также от его удельной активности. Наиболее существенным моментом является то, что нуклеогенные ионы AT^+ и промежуточные активные частицы (например, органические катион-радикалы) не тождественны друг другу и поэтому дают начало принципиально разным химическим превращениям. В табл. 2 представлены корреляция между активностью трития, его химической формой и доминирующим механизмом образования меченных тритием органических соединений.

Таблица 2

Механизмы образования меченных тритием органических соединений

Удельная активность	Химическая форма трития		
	НТ	T_2	НТО + T_2O
Низкая	Радиолитический	Нуклеогенный	Радиолитический
Высокая	Радиолитический + нуклеогенный		

На сегодняшний день наиболее подробно изучено взаимодействие газообразного T_2 с различными углеводородами в условиях нуклеогенного процесса. Продукты взаимодействия трития с алканами и циклоалканами представлены в табл. 3 и 4. Следует отметить, что сходимость материального баланса в каждой системе обеспечивается образованием неорганического продукта – НТ, выход которого трудно определить с достаточной точностью.

Таблица 3

Выходы меченых продуктов при реакции ионов ${}^3\text{HeT}^+$ с алканами, % [20–21]

Алкан	Продукты						Все органические продукты
	CH_3T	C_2H_5T	C_2H_3T	C_3H_7T	<i>n</i> - C_4H_9T	<i>изо</i> - C_4H_9T	
CH_4	40	2	13	–	–	–	55
C_2H_6	14	34	–	–	–	–	48
C_3H_8	12,8	5,1	–	12,3	–	–	30,2
<i>n</i> - C_4H_{10}	15,2	6,2	2,5	2,3	15,3	–	41,5
<i>изо</i> - C_4H_{10}	23,4	1,7	3,5	3,2	–	17,9	49,7

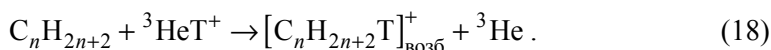
1. Суммарный выход тритированных углеводородов является относительно низким (от 25 до 55 %); остальная доля активности предположительно приходится на НТ.

2. Во всех исследованных системах с большим выходом образуется меченый исходный углеводород.

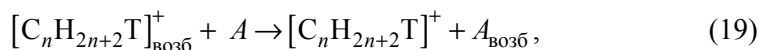
3. Реакции ионов ${}^3\text{HeT}^+$ с алканами не сопровождаются процессами изомеризации.

4. При взаимодействии ионов ${}^3\text{HeT}^+$ с циклоалканами с большим выходом образуются соответствующие меченые циклические углеводороды, что указывает на сохранение циклической структуры промежуточных частиц.

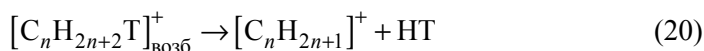
Первой стадией взаимодействия ионов ${}^3\text{HeT}^+$ с алканами является протонирование (тритирование) исходного углеводорода в соответствии с общей схемой:



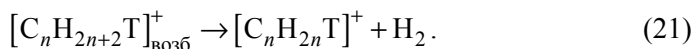
Образующиеся в результате реакции (18) карбониевые ионы находятся в возбужденном состоянии, причем энергия их возбуждения увеличивается с ростом n . Часть этих возбужденных молекулярных ионов стабилизируется при столкновениях с молекулами окружающей среды:



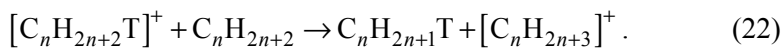
а часть претерпевает мономолекулярный распад по различным, энергетически разрешенным направлениям, причем наиболее вероятными являются следующие реакции фрагментации:



или



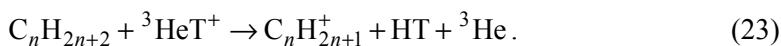
Стабилизированные тритированные углеводороды далее вступают в термонейтральную реакцию переноса протона (тритона) с неактивными молекулами субстрата, образуя исходные меченые углеводороды:



Таким образом, последовательно протекающие процессы (18–22) объясняют образование меченого исходного соединения – одного из основных продуктов реакций ионов ${}^3\text{HeT}^+$ с алканами; уменьшение устойчивости карбониевых ионов с увеличением числа атомов углерода объясняет уменьшение выхода соответствующих тритированных углеводородов при переходе от метана к бутану.

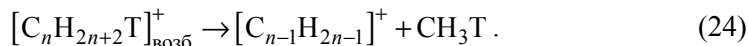
В соответствии с вышеприведенными общими схемами первых стадий ионных процессов образование меченого водорода может быть объяснено фрагментацией значительной доли возбужденных карбониевых ионов по ре-

акции (20). Однако, если предположить, что все атомы водорода в возбужденном тритированном углеводороде равноценны, то в результате статистического распределения атомов трития отношение активности водорода к активности соответствующего карбокатиона будет равно $2/(2n + 1)$, а это в свою очередь означает, что суммарный выход тритированных углеводородов, образующихся, в основном, при последующих взаимодействиях карбокатионов, должны быть значительно выше, чем выход НТ. Так, например, при взаимодействии ${}^3\text{HeT}^+$ с бутаном около 80 % активности должно переходить в углеводороды. Подобные рассуждения послужили основанием для предположения, что молекулярные ионы ${}^3\text{HeT}^+$ проявляют не только сильные протонирующие свойства, но и также свойства льюисовских кислот, т. е. эти частицы способны вызывать отрыв гидрид-иона от углеводородов с образованием НТ в качестве единственного тритийсодержащего продукта:

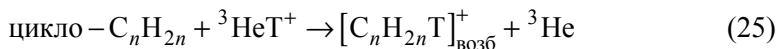


Такое предположение позволяет объяснить низкий выход меченых углеводородов.

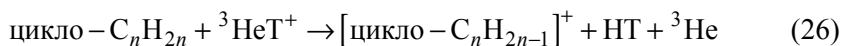
Образование остальных продуктов взаимодействия ионов ${}^3\text{HeT}^+$ с алканами может быть объяснено последующими реакциями карбокатионов, возникающих по реакции (21), с молекулами субстрата, а также иными путями фрагментации возбужденных карбониевых ионов. Так предполагают, что CH_3T , найденный во всех исследуемых системах с высоким выходом, образуется в результате мономолекулярного распада тритированных карбониевых ионов (*протолитический крекинг*):



Аналогичным образом могут быть объяснены результаты исследования реакций ионов ${}^3\text{HeT}^+$ с циклоалканами. По мере увеличения молекулярного веса исходного циклического углеводорода возрастает выход НТ от 35 % для циклопропана до 75 % для циклогексана. Это объясняется тем, что в конкуренции между переносом тритона



и отрывом гидрид-иона



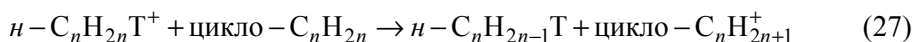
реакция (26) становится преобладающей при переходе от циклопропана к циклогексану. Изучив реакции ионов ${}^3\text{HeT}^+$ с циклоалканами, авторы делают следующие выводы [5, 23].

1) При протонировании низших циклоалканов от циклопропана до циклогексана, часть протонированных карбониевых ионов сохраняет цикличе-

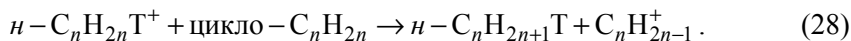
скую структуру; во всех исследованных системах полученные результаты предполагают существование газообразных циклоалканиевых ионов.

2) Во всех исследованных системах часть протонированных циклоалканиевых ионов приобретает линейную структуру, и степень такой изомеризации сравнима для циклопропаниевых, циклопентанаиевых и циклогексаниевых ионов, тогда как протонированный циклобутан подвергается гораздо более интенсивной изомеризации.

3) Нормальные тритированные алканы не образуются при протонировании данных циклоалканов. Это интересно, поскольку показывает, что линейные алкил-катионы (вероятно вторичные алкил-катионы), образующиеся при изомеризации протонированных циклоалканов, реагируют согласно переносу протона



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



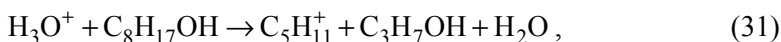
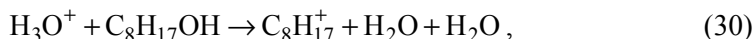
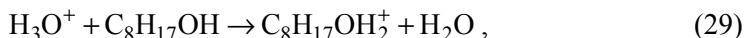
4) Только термодинамически более устойчивые *транс*-2-изомеры, среди всех возможных алкенов, могут образовываться по реакции (1.9). Есть сомнения, что реакции, протекающие в этих системах являются кинетически контролируемыми, и доводы, основанные на термодинамическом рассмотрении являются определяющими. Это доказывает, что протонирование циклогесана, где образуется только *транс*-3-гексен, может быть объяснено только механистическим рассмотрением, благодаря сравнительной термодинамической устойчивости *транс*-3-гексена.

Были также проведены опыты по использованию ионов $^3\text{HeT}^+$ для тритирования бициклоалканов [5], таких как бицикло[2, 1, 0]пентана, бицикло [3, 1, 0] гексана и бицикло [4, 1, 0] гептана при давлении 100–300 торр и температуре 90 °С. Бициклоалканы имеют более высокую способность к раскрытию цикла, чем соответствующие циклоалканы. Это может быть продемонстрировано сравнением выходов тритированных продуктов, сохранивших исходную структуру тритированных компонентов. Так выходы тритированных цикло- C_5H_9T (11,1 %) и цикло- $C_6H_{11}T$ (9,7 %) значительно больше, чем выходы соответствующих бицикло- C_5H_7T (3,8 %) и бицикло- C_6H_9T (1,7 %). Фрагментация тритированных бициклических промежуточных продуктов очень чувствительна к структурным факторам. Так, главным C_5 -продуктом газофазного тритирования бицикло [2, 1, 0] пентана является меченый циклопентен (5,7 %), который образуется при расщеплении внутренней связи циклопропанового кольца. Этот процесс аналогичен расщеплению внутренней связи в бицикло [2, 1, 0] пентане при воздействии кислот в растворах.

Однако меченый циклогексан не выделен среди продуктов тритирования бицикло [3, 1, 0] гексана. Расщепление внешней связи циклопропанового кольца, приводящее к образованию метилциклопентена и играющее главную роль в растворах, не является главным реакционным каналом в газовой фазе,

что показывает низкий выход тритированного 1-метилциклопентана (0,4 %) при $^3\text{HeT}^+$ -тритонировании бицикло [3, 1, 0] гексана.

О взаимодействии $^3\text{HeT}^+$ с продуктами окисления углеводов (спиртами, кетонами и др.) сведений нет. Однако описаны их реакции с другим протонирующим агентом – H_3O^+ [24, 25]. Реакции алифатических спиртов с H_3O^+ приводят к образованию протонированных материнских молекул, а также отщеплению воды или спиртов с меньшей молекулярной массой. Примером может служить взаимодействие H_3O^+ с 1-октанолом:



При протонировании алициклических спиртов (например, ментола) не происходит раскрытия цикла, однако происходит отщепление OH-группы от шестичленного насыщенного цикла. Взаимодействие алифатических кетонов с H_3O^+ приводит к образованию только протонированных форм материнского соединения.

5. Образование органически связанного трития

Как следует из результатов исследований, описанных в предыдущем разделе, реакции трития с органическими веществами многочисленны и разнообразны. Даже для одной группы соединений результаты исследования заставляют привлекать для описания большое число элементарных реакций, конкуренция между которыми зависит от таких условий, как температура, давление, проведение процесса в газовой или жидкой фазе, состав реакционной смеси и т. д. Например, при взаимодействии трития с *n*-алканами в присутствии кислорода становится возможным не только образование меченных тритием материнского соединения и продуктов крекинга, но и радиационное окисление.

Радиационное окисление углеводов – цепной свободнорадикальный процесс, начинающийся с присоединения кислорода к углеводородному радикалу по месту локализации неспаренного электрона. Продукт присоединения – гидроперекисный радикал – характеризуется довольно высокой реакционной способностью. Наиболее типичной реакцией гидроперекисных радикалов является их изомеризация с образованием карбонильных соединений: кетонов с той же длиной цепи и альдегидов с более короткой цепью, нежели материнский углеводород. Оба процесса приводят к отщеплению радикалов: гидроксильных OH и алкоксильных RO соответственно (рис. 9) – активных частиц,

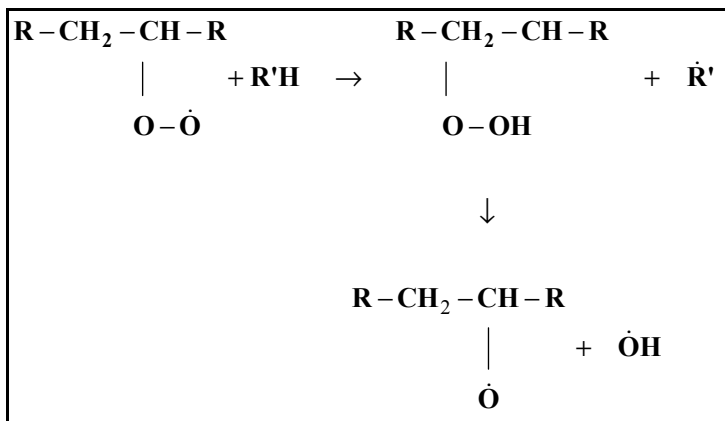


Рис. 10. Схема радиационного окисления *n*-алканов (внутримолекулярный отрыв водорода и диссоциация по O–O-связи с разветвлением цепи)

Таким образом, при контакте газовой смеси, содержащей тритий и кислород, с углеводородами спектр тритийсодержащих продуктов оказывается еще более широким. При этом появляется возможность образования органически связанного трития (ОСТ) не только по нуклеогенному, но и по радиолитическому механизму, с участием в качестве первичной формы трития НТО. Примером может служить связывание трития с углеродом при радиационно-индуцированном окислении насыщенных спиртов [26]. Например, в случае этанола реакция диспропорционирования двух гидроксиэтильных радикалов



приводит к «исчезновению» лабильного атома водорода гидроксила. Пользуясь результатами исследований реакции (33) и подобных ей [27], можно заключить, что в данном случае диспропорционирование происходит путем отрыва атома водорода от метильной группы, причем вторым продуктом реакции первоначально является термодинамически неустойчивый виниловый спирт, легко изомеризующийся в уксусный альдегид. Если атом водорода в гидроксильной группе винилового спирта был замещен на тритий (путем быстрого обмена с НТО), то такой тритий после диспропорционирования окажется связанным с атомом углерода. Несмотря на то, что кето-енольная таутомерия делает такой тритий способным к изотопному обмену, реакционная способность альдегидов, в частности, их легкое окисление до карбоновых кислот, приводят в рассматриваемом примере к образованию ОСТ из лабильного трития.

Заключение

Таким образом, актуальной задачей исследований в области радиохимии трития является формирование базы данных по кинетике реакций трития, инициированных его распадом и приводящих к образованию ОСТ, и создание математической модели для описания временной эволюции техногенных тритийсодержащих сред.

Как показывает проведенный анализ, при описании процессов образования в техногенных средах органически связанного трития имеется возможность разграничить два класса реакций, выделив радиационно-химические превращения, доступные для физического моделирования, и реакции нуклеонных частиц, для которых физическое моделирование затруднено в силу специфических требований к лаборатории и оборудованию. Однако для реакций второго класса могут быть использованы методы масс-спектрометрического изучения реакций с участием ионов, а также методика определения скоростей сложных (в том числе цепных) реакций, базирующаяся на информации, которую предоставляют квантовохимические расчеты молекул реагентов и активированных комплексов. Метод Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРKM), исходными данными для которого служат поверхности потенциальной энергии, определяемые методами квантовой химии, позволяет с достаточной степенью точности вычислять скорости образования продуктов взаимодействия атомов отдачи трития с простыми молекулами.

Изучение реакций образования органически связанного трития, идущих под действием излучения, также предполагает физическое и математическое моделирование этих процессов. Однако физическое моделирование с использованием высокоактивных открытых источников излучения затруднено по причинам, уже указанным выше. В связи с этим физическое моделирование с использованием внешних источников, т. е. путем постановки классического радиационно-химического эксперимента, в сочетании с математическим моделированием приобретает первостепенное значение при решении данной задачи. При этом использование трития в составе облучаемой системы в качестве изотопной метки является необходимым, т. к. позволит в дальнейшем однозначно судить об адекватности моделирования. В отличие от традиционных подходов радиационной химии (определение выходов продуктов радиолиза системы) предлагаемый подход включает выделение из всей совокупности процессов лишь тех реакций, которые приводят к образованию органически связанного трития. С этой точки зрения поступающая из радиационно-химического эксперимента информация носит ограниченный характер. Для расширения ее необходимо детальное изучение механизмов реакций с использованием как уже имеющихся литературных данных, так и с привлечением методов квантовой химии.

Следует также отметить, что системы, попадающие в круг исследования, являются многокомпонентными. В то время как радиационная химия чистых веществ изучена достаточно полно, для бинарных смесей экспериментальные данные носят фрагментарный характер. Еще меньше данных о радиационно-химических процессах в тройных (и т. д.) системах. Системы же, представляющие объект исследования, – это системы многокомпонентные. Математическое моделирование совокупности радиационно-химических реакций в многокомпонентных системах на базе ограниченного массива экспериментальных данных принципиально возможно. Ключевым моментом при моделировании, по нашему мнению, здесь является использование численных методов, позволяющих решать жесткие системы дифференциальных уравнений, что принципиально важно для получения корректных оценок.

Список литературы

1. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. М.: Энергоатомиздат. 1985, 205 с.
2. Diabate S., Strack S. Organically bound tritium // *Health Physics*. 1993. Vol. 65. P. 698–712.
3. Baumgartner F., Donhaerl W. Non-Exchangeable Organically Bound Tritium (OBT): Its Real Nature // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2004. Vol. 379. P. 204–209.
4. Snell H., Pleasonton F. The Atomic and Molecular Consequences of Radioactive Decay // *The Journal of Physical Chemistry*. 1958. Vol. 62. N 11. P. 1377–1382.
5. Speranza M. Tritium for Generation of Carbocations // *Chemical Reviews*. 1993. Vol. 93. P. 2933–2980.
6. Пикаев А. К. Современная радиационная химия: Основные положения: Экспериментальная техника и методы. М.: Наука. 1985, 375 с.
7. Cacace F., Giranni G., Guarino A. A Tracer Study of the Reactions of Ionic Intermediates Formed by Nuclear Decay of Tritiated Molecules. I. Methane- t_4 // *J Journal of American Chemical Society*. 1968. Vol. 88. P. 2903.
8. Dorfman L. M., Matraw H. C. The Exchange Reaction of Hydrogen and Tritium // *The Journal of Physical Chemistry*. 1953. Vol. 57. P. 723–725.
9. Thompson S. O., Schaeffer O. A. The Role of Ions in the Radiation Induced Exchange of Hydrogen and Deuterium // *Journal of American Chemical Society*. 1958. Vol. 80. P. 553–558.
10. Terao T., Back R. A. The Radiation-Induced Isotopic Exchange in Gaseous Hydrogen-Deuterium Mixtures // *The Journal of Physical Chemistry*. 1969. Vol. 73. N 11. P. 3884–3890.
11. Кулаженкова Н. А., Ларин И. К., Тальрозе В. Л. Радиолитический дейтеро-водородный обмен – самый быстрый ионный цепной процесс // Доклады Академии Наук СССР. 1972. Т. 207, № 1. С. 129–132.
12. Крекнин Д. А., Ганчук Н. С., Голубков А. Н., и др. Расчет равновесного молекулярного состава и времени установления равновесия в смеси трех изотопов водорода // Потенциал российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях: Сб. докл. междунар. семинара. Саров, ВНИИЭФ. 2000. С. 225–238.
13. Sazonov A. B., Magomedbekov E. P. Hydrogen Isotope Equilibration Induced by Tritium Radiation – An Ab Initio Approach to Reaction Kinetics // *Fusion Science and Technology*. 2011. Vol. 60. P. 1383–1386.
14. Souers P. C. *Hydrogen Properties for Fusion Energy*. Los Angeles: University of California Press. 1986. 392 p.
15. Кулаженкова Н. А., Ларин И. К., Тальрозе В. Л., Черновский С. М. Газофазный радиолитический дейтеро-водородный обмен при температуре 290–77° К // *Химия высоких энергий*. 1978. Т. 12, № 1. С. 14–19.
16. Failor R. A., Souers P. C., Prussin S. G. Reaction of T_2 and O_2 Gas: A Model // *The Journal of Physical Chemistry*. 1986. Vol. 90. P. 5974–5984.

17. Failor R. A., Souers P. C., Magnotta F. Ozone Production in the Reaction of T₂ and O₂ Gas: A Comparison of Experimental Results and Model Prediction // *The Journal of Physical Chemistry*. 1992. Vol. 96. P. 3742–3752.
18. Heung L. K. Tritiated Ammonia Formation // *Fusion Technology*. 1995. Vol. 28. P. 1188–1193.
19. Эванс Э. Тритий и его соединения. Пер. с англ. М.: Атомиздат. 1970, 312 с.
20. Cacace F., Cipollini R., Ciranni G. Reactions of He³H⁺ Ions with Gaseous Hydrocarbons. II. Methane and Ethane // *Journal of American Chemical Society*. 1968. Vol. 90. P. 1122–1126.
21. Cacace F., Caroselli M., Cipollini R., Ciranni G. Reactions of He³H⁺ Ions with Gaseous Hydrocarbons. III. Cyclopropane, Propane, Isobutane and Butane // *Journal of American Chemical Society*. 1968. Vol. 90. P. 2222–2227.
22. Cacace F., Ciranni G., Possagno E. Reactions of He³H⁺ Ions with Gaseous Hydrocarbons. IV. Cyclobutane, Cyclopentane, and Cyclohexane // *Journal of American Chemical Society*. 1968. Vol. 91. P. 3131–3134.
23. Акулов Г. П. Ионно-молекулярные реакции, инициированные β-распадом трития в тритированных соединениях // *Успехи химии*. 1976. Т. XLV. Вып. 11. С. 1970–1999.
24. Spanel P., Smith D. SIFT studies of the reactions of H₃O⁺, NO⁺ and O₂⁺ with a series of alcohols // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. 1997. Vol. 141. P. 375–388.
25. Spanel P., Yufeng J., Smith D. SIFT studies of the reactions of H₃O⁺, NO⁺ and O₂⁺ with a series of aldehydes and ketones // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*. 1997. Vol. 141. P. 25–37.
26. Масловская Л. А. Радиационно-инициированное окисление спиртов и α-диолов. Дисс. канд. химических наук. Минск, 1984. 185 с.
27. Gibian M. J., Corley R. C. Organic Radical – Radical Reactions. Disproportionation vs. Combination // *Chemical Reviews*. 1973. Vol. 73. P. 441–464.