

УДК 621.039

ЯДЕРНО-КВАДРУПОЛЬНЫЙ ВКЛАД В РАВНОВЕСНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ

Д.А. КНЯЗЕВ, Г.К. СЕМИН, А.В. БОЧКАРЕВ

(Кафедра неорганической химии)

Показано, что наряду с обнаруженным Бигеляйзенем эффектом «размера и формы» ядер, вносящим вклад в равновесный химический изотопный эффект тяжелых элементов, возможно выделить и отдельно проанализировать эффект ядерно-квадрупольного взаимодействия, который может наблюдаться для ядер, имеющих отличный от нуля квадрупольный эффект. Путем анализа экспериментальных данных о разделении изотопов урана в промышленных процессах CHEMEX и ASANI показано, что величина ядерно-квадрупольного вклада может достигать 20% величины эффекта «размера» ядер.

Ядерный квадрупольный эффект и эффект «размера» ядра

Прецизионные измерения равновесного коэффициента разделения α изотопов урана (массы 232, 233, 234, 235, 236, 238) для реакции изотопного обмена между соединениями U(IV) и U(VI) в случае японского процесса ASANI обнаружили сразу три аномалии: 1) величина $\ln \alpha$ оказалась необычно большой; 2) тяжелые изотопы концентрируются в соединении с меньшей степенью окисления; 3) зависимость $\ln \alpha$ от обратных масс изотопов является достоверно нелинейной [5—7, 14]. Эти же три аномалии свойственны и коэффициентам разделения для реакции изотопного обмена между соединениями U(III) и

U(IV), положенной в основу французского процесса CHEMEX [4]. Указанные аномалии не поддаются интерпретации в рамках традиционной квантово-статистической теории равновесных изотопных эффектов.

Бигеляйзен [3] указал причину нового эффекта, обратив внимание на близость наблюдаемых отклонений к масштабу и характеру влияния изотопных различий в размерах и формах ядер урана на электронные спектры свободного атома урана, а значит, и на электронные спектры молекул. Но существует и другое явление, способное породить аномальные изотопные эффекты, еще не обсуждавшееся в литературе с этой точки зрения.

Взаимодействие ядерного заряда с перекрывающим объемом ядра электронным облаком обуславливает не только так называемый изомерный (химический) сдвиг энергетического уровня ядра, положенный в основу анализа в [3], но и ядерно-квадрупольные сдвиги этого уровня, которые могут складываться с первым [2]. Эти последние сдвиги также способны заметно влиять на равновесие реакций изотопного обмена тяжелых элементов. Потенциальная энергия взаимодействия ядерного квадрупольного момента с электрическим полем, создаваемым в месте расположения атомного ядра электронами и зарядами, лежащими за пределами атомного радиуса, пропорциональна константе квадрупольного взаимодействия $e^2 Q q_{zz}$, где e — заряд электрона и протона, Q — электрический квадрупольный момент атомного ядра, q_{zz} — максимальная компонента градиента электрического поля. Градиент напряженности $e q_{zz}$ относится к точке расположения ядра в молекуле и оси z , вдоль которой неоднородность поля является наибольшей.

Рассмотрим влияние ядерного квадрупольного фактора применительно к изотопной паре $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ с тем, чтобы можно было сопоставить его влияние с влиянием размеров и формы ядер. Ядро ^{235}U имеет форму удлинненного эллипсоида и положительный квадрупольный момент $Q = 4,55 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, ядро же ^{238}U в основном состоянии — сферическое и его квадрупольный момент равен

нулю. Сдвиг потенциальной энергии для рассматриваемой изотопной пары оказывается равным

$$\Delta E_Q = e^2 q_{zz} [Q_{235} - Q_{238}] = e^2 q_{zz} Q_{235} \quad (1)$$

Однако величина q_{zz} не остается нечувствительной к изменению Q : через посредство константы антиэкранирования Штернхаймера происходит дополнительная поляризация распределения электронной плотности валентных электронов, приводящая к изменению формы распределения n , как следствие, к изменению пороговой чувствительности химических процессов, в которых участвует молекула, содержащая атомы урана.

Все сказанное выше относится и к случаю возникновения ядерного квадрупольного момента при возбуждении ядерных состояний, если времена жизни возбужденных состояний больше времен элементарных химических актов.

Численная оценка возможна для соединения $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$, где ион UO_2^{2+} имеет 6 связей уран — кислород, лежащих в экваториальной плоскости. Для этого соединения величина $e q_{zz}$ составляет $-8,1 \cdot 10^{18} \text{ В} \cdot \text{см}^{-2}$ [12]. Из уравнения (1) легко получить величину $\Delta E_Q = -3,55 \text{ Дж/моль}$, что соответствует частоте $\nu = 0,297 \text{ см}^{-1}$ и изотопному приращению натурального логарифма приведенного отношения статистических сумм по состояниям $\Delta \ln(s'/s) f_Q = -1,42 \cdot 10^{-3}$ ($T = 300\text{K}$).

В работе Бигеляйзена [3] приводится величина $\Delta \ln K_{\text{FS}}$ — приращение константы равновесия, соответствующего фактору разме-

ров и форм ядер изотопов ^{235}U и ^{238}U для реакции обмена, используемой в процессе АСАНИ. Эта величина также отрицательна и равна $20,56 \cdot 10^{-4}$ (308К), чему отвечает сдвиг потенциальной энергии $\Delta E_{\text{FS}} = -5,13$ Дж/моль (FS — Field Shift — сдвиг поля, терминология Бигеляйзена). Величины ΔE_{Q} и ΔE_{FS} имеют различный смысл, так как первая характеризует соединение, а вторая — реакцию, т.е. является разностью двух величин. Но ΔE_{Q} и ΔE_{FS} все же сопоставимы, так как градиенты напряженности eq, как и квадрупольные моменты изотопов, могут быть и положительными и отрицательными, т.е. могут складываться алгебраически.

Численная оценка величины ядерно-квадрупольного эффекта

Численную оценку роли ядерно-квадрупольного взаимодействия можно извлечь из анализа коэффициентов разделения процесса СНЕМЕХ. Для этого целесообразно представить $\ln \alpha$ в следующем виде:

$$\ln \alpha = (RT)^{-1}(\Delta E_{\text{FS}} + \Delta E_{\text{Q}} + \Delta E_{\text{D}}) = \ln \alpha_{\text{FS}} + \ln \alpha_{\text{Q}} + \ln \alpha_{\text{D}} \quad (2)$$

где величина α_0 — «классический» коэффициент разделения. Ради физической наглядности ис-

Изотопная пара i, j	233, 238	234, 238	235, 238	236, 238
Относительные величины $\delta \langle r^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_i - \langle r^2 \rangle_j$	2,59	1,99	1,67	1,00

Чтобы показать существенность ядерного квадрупольного взаимодействия, используем метод «от противного». Рассмотрим относительное отклонение

пользуем выражение для ядерного сдвига поля из [12]:

$$\delta E_{\text{FS}} = \pi |\Psi(0)|^2 \frac{a^3}{Z} f(Z) \delta \langle r^2 \rangle.$$

Здесь $|\Psi(0)|^2$ — электронная

плотность на ядре; $\frac{a^3}{Z} f(Z)$ —

функция, характеризующая ядро данного элемента, одинаковая для всех его изотопов; δr^2 — изотопный сдвиг квадрата эффективного радиуса ядра. В двух соединениях любой реакции изотопного обмена электронные плотности на ядре будут различными и поэтому величина ΔE_{FS} выразится через разность $\Delta |\Psi(0)|^2$:

$$\Delta E_{\text{FS}} = \pi \Delta |\Psi(0)|^2 \frac{a^3}{Z} f(Z) \delta \langle r^2 \rangle. \quad (3)$$

Для упрощения последующих выкладок заменим уравнение (3) на уравнение (4), в котором постоянная С для процесса СНЕМЕХ в условиях его технологии равна 0,0012:

$$\ln \alpha_{\text{FS}} = C \delta \langle r^2 \rangle. \quad (4)$$

Кинг [12] приводит следующие относительные величины δr^2 для изотопов урана, почти точно передающие отношения сдвигов поля, использованные в [3]:

$\ln \alpha$ (235,238) от линейности по обратным массам изотопов урана:

$$R = \frac{\ln \alpha(235,238) - 1,5 \ln \alpha(236,238)}{1,5 \ln \alpha(236,238)} \quad (5)$$

Приводимые в [4] технологические величины $\alpha(235,238) = 1,0023$ и $\alpha(236,238) = 1,0012$ не охарактеризованы по точности. Поскольку они относятся к технологически проработанному процес-

су, естественно предположить, что погрешность близка к 0,5 от единицы в последнем знаке, т.е. принять, что $\alpha(235,238) = 1,0023 \pm \pm 0,00005$ и $\alpha(236,238) = 1,0012 \pm \pm 0,00005$. В таком случае

$$R = \frac{0,000500 \pm 0,000125}{0,001800 \pm 0,000075} \in [0,200; 0,362].$$

Допустив, что $\Delta E_0 = 0$, после подстановки (2) и (4) в уравнение (5) и взаимного сокраще-

ния величин $\ln \alpha_0(235,238)$ и $1,5\alpha_0(236,238)$ в числителе получаем

$$R = \frac{(\delta \langle r^2 \rangle)_{235,238} - 1,5\delta \langle r^2 \rangle_{236,238}}{1,5 \left(\delta \langle r^2 \rangle_{236,238} + \frac{\ln \alpha_0(236,238)}{C} \right)} = \frac{(1,67 - 1,5 \cdot 1,00) / 1,5}{\left(1,00 + \frac{\ln \alpha_0(236,238)}{0,0012} \right)} =$$

$$0,1133 \cdot \left(1 + \frac{\ln \alpha_0(236,238)}{0,0012} \right)^{-1} \in [0,200; 0,362].$$

Решение относительно $\ln \alpha_0(236,238)$ дает величину

$$\ln \alpha_0(236,238) \in [-0,00082; -0,00052],$$

откуда легко получить

$$\ln \alpha_0(235,238) \in [-0,00124; -0,00078].$$

Оценка величины ядерно-квадрупольного эффекта на основании феноменологических закономерностей

Возможен и другой, более строгий способ оценки пределов $\ln \alpha_0(235,238)$. В [4] наряду с технологическими величинами α приводится термодинамическое значение этой величины для 20°C $\alpha(235,238) = 1,0027$. Предпо-

ложение о пропорциональности термодинамических величин $\ln \alpha_0$ технологическим дает термодинамическое значение $\alpha_0 = 1,00141$ и пределы

$$\ln \alpha_0(235,238) \in [-0,00143; -0,00100].$$

Оба результата оценки границ $\ln \alpha_0(235,238)$ неприемлемы из-за их несовместимости с феноменологическими закономерностями термодинамики изотопного обмена [1]. В частности, невозможно принять для U^{3+} в водном растворе слишком низкое значение $\ln(s/s')f(235,238)$. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим статистическую термодинамику реакции СНЕМЕХ. В этой реакции изотопный обмен по урану происхо-

диг между 1,5—2,0 М водным раствором U^{3+} с 4,5—5,5 М HCl и ~0,45—0,65 М органическим растворителем (ксилол) U^{4+} с 1,3—1,7 М трибутилфосфатом (ТБФ). В водной фазе катион U^{3+} не координирует анион Cl^- , так как константа образования уже первого комплекса UCl^{2+} очень мала ($K_1 = 1,4 \cdot 10^{-3}$ [8]). Напротив, в органической фазе предполагается координация катионом U^{4+} 3—4 ионов Cl^- и 1,5—5 молекул ТБФ [9]. Замещение молекул воды в координационной сфере U^{4+} на донорный кислород ТБФ может немного увеличивать $\ln(s/s')f$ [10], а координация 3 анионов Cl^- — существенно снижать эту величину [1]. Поэтому в качестве верхней границы для органической фазы СНЕМЕХ можно принять отвечающее аквакомплексу U^{4+} значение $\ln(s/s')f(235,238) = 0,00124$, совместимое с результатами анализа изотопного равновесия реакции АСАИ [3]. В таком случае верхней оценке $\ln\alpha_0$ для процесса СНЕМЕХ будет соответствовать реакция одноэлектронного обмена, в которой валентность урана изменяется на одну единицу и, кроме того, при неизменных лигандах (H_2O) изменяется конфигурация координационной сферы, так как катион U^{3+} заметно крупнее U^{4+} [11]. Этому классу реакций отвечает статистическая характеристика $\gamma = \ln\alpha_0 / \ln(s/s')f_{\max} = 0,28$, соответствующая одновременно реакциям с одноэлектронным и двухэлектронным обменом [1]. Для реакции СНЕМЕХ с одноэлектронным обменом эта величина меньше: $\gamma = 0,10—0,15$. Если же принять пределы $\ln\alpha_0$, полученные

из технологических и термодинамических величин $\ln\alpha$, то величины коэффициента γ для реакции СНЕМЕХ оказываются аномально высокими. Действительно, наибольшее из известных значений $\ln(s/s')f(235,238)$ составляет 0,0020 для UF_6 и столько же для $UO_2(OH)_3^{2+}$ и комплексов уранила [3]. Отсюда следует, что $\gamma \in [0,39; 0,62]$ в случае использования технологических α и γ [0,50; 0,72] в случае использования более строгих термодинамических α . И первый и тем более второй интервалы γ статистически маловероятны. Принимая их, приходится признать, что реакция СНЕМЕХ аномальна еще в одном смысле.

Используя $\gamma = 0,10—0,15$ для одноэлектронной реакции, как было обусловлено выше, и расширяя из осторожности этот интервал до 0,10—0,25, получаем, что $\alpha_0(235,238) \in [-0,0005; 0,0002]$. Этот интервал возможных значений α_0 вместе с величиной $\ln(s/s')f = 0,00124$ для U^{4+} , следующей из анализа [3], дает для U^{3+} допустимый с точки зрения феноменологических закономерностей интервал $\ln(s/s')f \in [0,00074; 0,00104]$. В этом случае рассматриваемые нами кислород-донорные соединения урана со степенями окисления $+3(U^{3+}_{aq})$, $+4(U^{4+}_{aq})$ и $+6(UO_2(OH)_3^{2+})$ обладают величинами $\ln(s/s')f$, изменяющимися симбатно формальным степеням окисления. Это соответствует феноменологическим закономерностям [1]. Если же принять следующие из предположения $\ln\alpha_0 = 0$ интервалы возможных значений α_0 , то для U^{3+} получаются нера-

зумные интервалы величин $\ln(s/s')f$. А именно, из технологических α для U^{3+} получается, что $\ln(s/s')f \in [0,00000; 0,00046]$, а из термодинамических α следует абсурдный результат $\ln(s/s')f \in [-0,00019; 0,00024]$.

Полученную оценку $\ln\alpha_0$ мож-

$$\ln\alpha(235,238) - 1,5\ln\alpha(236,238) = 0,17\ln\alpha_{FS}(236,238) + \ln\alpha_Q(235,238) = 0,0005 \pm 0,000125;$$

$$1,5\ln\alpha_{FS}(236,238) + \ln\alpha_Q(235,238) = 0,00014 \pm 0,00016.$$

С учетом отрицательного знака $\ln\alpha_0$ получаем:

$$1,5\ln\alpha_{FS}(236,238) = 0,00215 \pm 0,00022;$$

$$\ln\alpha_Q(235,238) = 0,00014 \pm 0,00016.$$

Если же принять в качестве базовой пару значений $\alpha(235,238) = 1,0022$ и $\alpha(236,238) = 1,00141$, то тем же путем получается $1,5\ln\alpha_{FS}(236,238) = 0,00246$, $0,00023$ и $\ln\alpha_Q = 0,00017 \pm 0,00016$. Нетрудно видеть, что большая неопределенность, с которой удаётся найти $\ln\alpha_Q$, есть следствие принятой неопределенности величины $\ln\alpha_0$. Сужая интервал возможных значений этой величины до наиболее вероятного $\ln\alpha_0 \in [0,0003; 0,0004]$, получаем $\ln\alpha_Q = 0,00017 \pm 0,00006$, т.е. в конкретной реакции СЕМЕХ роль ядерного квадрупольного вклада

но использовать для определения возможных границ $\ln\alpha_Q$ реакции СЕМЕХ. Эта величина легко находится совместным решением пары уравнений для исходной пары значений $\alpha(235,238) = 1,0023$ и $\alpha(236,238) = 1,00121$:

на порядок ниже роли размера и формы ядра. Но к этому результату следует относиться с большой осторожностью, так как он содержит другую («инструментальную») неопределенность. Эта неопределенность вызвана применением уравнения (4). Оно эквивалентно использованному в [3] предположению о пропорциональности одного из двух слагаемых $\ln\alpha$ изотопному сдвигу размера и формы ядер урана. Если же к величинам процесса АСАНІ подходить с предположением о существовании трех слагаемых, образующих $\ln\alpha$, т.е. включить в рассмотрение $\ln\alpha_Q$, то однозначность анализа [3] исчезает. Покажем это. В качестве меры отклонения $\ln\alpha$ от линейности по обратным массам изотопов для уменьшения погрешности целесообразно использовать:

$$\Delta_{235} = \ln\alpha(235,238) - 0,5[\ln\alpha(234,238) + \ln\alpha(236,238)];$$

$$\Delta_{233} = \ln\alpha(233,238) - 1,25\ln\alpha(234,238).$$

Существование этих отклонений можно рассматривать с позиций альтернативных предположений, т.е. можно предположить, что отклонения обусловлены

только влиянием размеров и форм ядер, либо только ядерным квадрупольным взаимодействием. Вторая гипотеза приводит к уравнению

$$\Delta_{235}/\Delta_{233} = Q_{235}/Q_{233}$$

Левая сторона этого уравнения с учетом погрешности определе-

ния отношений $\ln\alpha(i,238)/\ln\alpha(235,238)$ из [3] равна

$$\frac{\Delta_{235}}{\Delta_{233}} = \frac{1 - 0,5[(1,142 \pm 0,004) + (0,568 \pm 0,006)]}{1,519 \pm 0,006 - 1,25(1,142 \pm 0,004)} =$$

$$\frac{1 - (0,855 \pm 0,005)}{(1,519 \pm 0,006) - (1,428 \pm 0,005)} = \frac{0,145 \pm 0,005}{0,0915 \pm 0,011} = 1,585^{+0,278}_{-0,219}$$

Отношение правой стороны можно оценить исходя из относительной погрешности измерения Q в $\pm 10\%$. Отношение $Q_{235}/Q_{233} = 1,30^{+0,29}_{-0,24}$.

Таким образом, разделить два обсуждаемых предположения невозможно. Для строгого анализа причин наблюдаемой аномальности коэффициентов разделения процессов СЕМЕХ и АСАНИ нужна дополнительная информация. Существенно, что $\ln\alpha_Q$ оказывается на порядок меньше, чем $\Delta\ln(s/s')F_Q$ для $RbUO_2(NO_3)_3$. Иными словами, $\ln\alpha_Q$ процесса СЕМЕХ следует рассматривать как малую разность больших чисел. Это естественно, и в реакциях изотопного обмена является наиболее частым, но не единственно возможным явлением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жаворонков Н.М., Князев Д.А., Ивлев А.А., Клинский Г.Д. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 386—419. — 2. Химические применения мессбауэровской спектроскопии. М.: Мир, 1970, с. 43—44. — 3. Bigeleisen J. Nuclear Size and Shape Effects in Chemical Reactions. Isotope Chemistry of the Heavy Ele-

ments. — J. Amer. Chem. Soc., 1996, vol. 118, N 15, p. 3676—3680. — 4. Dujardin T., Longchamp G. International Symposium on Isotope Separation and Chemical Exchange Uranium Enrichment, 1990, Tokyo. Proceedings, Bulletin of the Research Laboratory for Nuclear Reactors, Special Issue 1, 1992, p. 161—170. — 5. Fujii Y., Nomura M., Okamoto M. a.o. — Z. Naturforsch., 1989, 44a, p. 395. — 6. Fujii Y., Nomura M. — Nucl. Sci. and Technol., 1989, vol. 26, p. 1061. — 7. Fujii Y., Nomura M., Okamoto M. a.o. — Symposium on Isotope Separation and Chemical Exchange Uranium Enrichment, 1990, Tokyo. Proceedings, bulletin of the Research Laboratory for Nuclear Reactors, Special Issue 1, 1992, p. 214. — 8. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, U., 1984, Suppl Vol., D-1, p. 115. — 9. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, U., 1979, Suppl. Vol., E-1, p. 157—158. — 10. Hoewitz E.P., Dolphin W.H., Bloomquist C.A.A., Vandegrift J.F. — J. Chromatography, 1976, vol. 125, p. 203. — 11. Huheen James E. Inorganic Chemistry. HarperaRow, N.Y., 1983. — 12. King W.H. Isotope Shifts in Atomic Spectra; Plenum

Press. N.Y., 1984. — 13. *Monard S.A., Huray P.J., Thomson S.O.* — 2838. — 14. *Nakanishi T., Higuchi M., Nomura M. a.o.* — J. Nucl. Sci. and Technol., 1966, vol. 33, p. 341.
Статья поступила 9 марта 1998 г.

SUMMARY

It is shown that side by side with the size and form effect of nuclei making a contribution to equilibrium isotope effect of heavy elements which was brought out by B. Geleisen, it is possible to isolate and to analyze separately the effect of nucleus-quadrupole interaction which may be observable for nuclei having different from zero quadrupole effect. It has been shown by analysis of experimental data on separation of uranium isotopes in industrial processes CHEMEX and ASAHI that the value of nucleus-quadrupole contribution may reach 20% of the value of nucleus «size» effect.