

شیمی در سرعت‌های زیاد

CHEMISTRY AT HIGH VELOCITIES

نوشته‌ی

Richard Wolfgang

ترجمه و تلخیص

حسن فرسام

دانشیار دانشکده داروسازی

انجام یک واکنش شیمیایی برای یک شاگرد مدرسه، یک خانم خانه‌دار و یک شیمی‌دان بسیار ساده است، کافی است اجزای سازنده یک جسم را حرارت دهند. با این وسیله می‌توان از سنگ آهن فولاد ساخت، کوك و نفت گاز را از بنزین، آب را از اکسیژن و هیدروژن و یک اسلت را از تخم مرغ. در تمام این موارد با بالا رفتن درجه حرارت اتمها و ملکولها تندتر حرکت میکنند و برخورد میان آنها شدیدتر میشود، سرانجام در آستانه انرژی واکنش انجام می‌یابد. بالا بردن بیشتر درجه حرارت برخوردها را زیادتر خواهد ساخت و واکنش تندتر به پیش خواهد رفت.

برای مثال از حرارت دادن هیدروژن با فلوئورومتیل در حد گرمایی عادی واکنش زیر انجام می‌گیرد:



در اینجا این سؤال مطرح میشود که چرا تنها این واکنش انجام می‌گیرد و چرا واکنش‌های دیگری نمی‌بینیم؟ بجای خارج کردن یک اتم هیدروژن از فلوئورومتیل هیدروژن واکنش کننده ممکن است اتم فلوئور را خارج سازد.



دلیل انجام نشدن این واکنش‌ها و واکنش‌های دیگر در حرارت‌های معمولی آنستکه بانرژی بیشتری نیاز است که با حرارت دادن معمولی بدست نمی‌آید.

در سالهای اخیر پژوهشگران بقلمروهای فراتری از انرژی و جهان نوین و ناشناسی از شیمی دست یافتند. بسیاری از واکنش‌ها که پیش از این ناشناخت بود صورت انجام گرفت. مطالعه در شیمی بسیار رادیو اکتیو

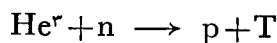
hot chemistry دید ما را نسبت به ماهیت تغییر شیمیایی و واکنش وسعت بخشید. از این گذشته شیمی بسیار رادیوآکتیو از آن نظر مورد توجه فراوان قرار گرفت که بنظر میرسد واکنشهای شیمیایی در فضای کیهانی، در سطح کره ماه و اتمسفرهای بالاترسپاره‌ها و ستارگان بیشتر از اینگونه هستند. اندیشه شیمی بسیار رادیوآکتیو و مطالعه در این زمینه بسالهای پیش از جنگ دوم جهانی باز می‌گردد، ولی در ده سال گذشته است که فنون تجربی و نتایج بدست آمده چنان پیشرفتهایی کرده است که طرح و مشی روشنی از ماهیت واکنشهای شیمیایی بسیار رادیوآکتیو بدست داده است ولی با تمام رشد و گسترش سریع هنوز این شاخه علم دوران کودکی خود را میگذراند.

شاید این سؤال پیش آید که چرا شیمی دانها با وجود آنکه بیش از یک قرن است که واکنشهای شیمیایی را بررسی میکنند چنین دیر بدینگونه واکنشها پرداختند که در فراسوی انرژیهای آستانه‌ای گرمایی انجام می‌یابد. در فیزیک مطالعه واکنشهای هسته‌ای عکس این راه را پیموده است، یعنی انرژی بالا به انرژی پایین. فیزیک دانها پژوهش واکنشهای هسته‌ای را در انرژیهای چندین میلیون الکترون‌ولت آغاز کردند، و تنها در سالهای اخیر بود که به مطالعات دقیق واکنشهایی که تنها در نتیجه حرارت دادن انجام میشود (واکنشهای ترمونوکلتر) سبادت کردند. دلیل این امر روشن است؛ بکومک شتابگرها یا کوره‌های اتمی (راکتورهای هسته‌ای) باسانی میتوان نوکلئونها (پروتونها و نوترونها) و هسته‌های پرانرژی ایجاد کرد ولی فراهم ساختن حرارت‌های لازم برای واکنشهای گرما هسته‌ای (ترمونوکلتر) در آزمایشگاه بسیار مشکل است.

برعکس در شیمی سهولتی که در انجام واکنشهای شیمیایی بکومک حرارت وجود دارد موجب گردیده است که شیمی دانها فراموش کنند که این روش آنها را محدود بواکنشهایی میسازد که در انرژی کم انجام میپذیرند و از دامنه وسیع فرآیندهای شیمیایی حصه کوچکی را در دسترس آنها قرار میدهد. بهر صورت، جز در سالهای اخیر راه مؤثری برای مطالعه واکنش شیمیایی بسیار رادیوآکتیو در اختیار نبوده است. مسئله تنها حرارت دادن مواد مورد واکنش در حرارت‌های بالانگینست، در درجه‌هایی که اکنون با شیوه‌های گوناگون بدست می‌آید یعنی ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و بالاتر و واکنشهای بسیار رادیوآکتیو بصورت می‌گیرد. حتی در یک دستگاه ساده واکنش‌های زیادی میتواند بوقوع پیوندد که نه تنها مواد واکنش کننده بلکه فرآورده‌های واکنش را نیز شامل می‌گردد و بسیار دشوار است آنچه را که در حال تکوین است جدا نمود و فرآیندهای بسیار رادیوآکتیو را مشخص و مشهود ساخت. این دشواریها بود که شیمی دانها را از کاوش واکنشهای شیمیایی که در انرژی زیاد انجام می‌گیرد بازسپداشت.

آنچه راه مطالعه دقیق را باز نمود روش مناسب تهیه اتمهای منفرد و بسیار رادیوآکتیو بود بی آنکه سایر عوامل مؤثر در واکنش حرارت داده شوند. پس از آن مشاهده واکنش اتمهای پرسرعت امکان پذیر گردید با موادی که درجه معمولی حرارت بودند و پایدار. اتمهای بسیار رادیوآکتیو را میتوان با واکنشهای هسته‌ای ایجاد کرد که اتمهای جدیدی با انرژی جنبشی بالا بسپدهند، برای مثال هسته هلیم ۳ که از دو پروتون و یک نوترون تشکیل یافته است یک نوترون بطی را جذب میکند و به تریتمیم، ایزوتوپ رادیوآکتیو

هیدرژن (H^2) تبدیل میشود و یک پروتون انتشار میدهد:



(بمنظور سادگی و سهولت تریتم بجای H^2 با T نشان داده شده است.) انتشار شدید پروتون انرژی زیادی به تریتم میدهد که تا حدود ۲ الکترون ولت میرسد.

در این انرژی زیاد تریتم نخست بمانند یک ذره آلفا رفتار مینماید که از یک هسته رادیوآکتیو خارج شده باشد. چون آزماده بی عبور کند در مسیر خود ملکولها را به یون تبدیل میسازد، آنها را بر میانگیزد و از هم میگسلد.

در این سفر پرسرعت تریتم که ممکن است بصورت یون در آمده باشد با اتمی در پایین ترین حالت انرژی تبدیل میشود. تا هنگامیکه انرژی جنبشی آن هزارها و صدها الکترون ولت است برای شیمی دانها چندان جالب نیست. واکنشهای آن تنها محدود است به برانگیختن و گسستن ملکولهایی که با آنها برخورد میکنند، و آنچه را که انجام میدهد نمیتوان از نظر شیمیایی ویژه خواند زیرا ذره های سریع دیگر نیز در همین حدود عمل میکنند.

تنها پس از آنکه انرژی جنبشی تریتم در نتیجه تصادم تا ۱ الکترون ولت و یا کمتر رسیده ترکیب شدن با اجسام دیگری پردازد. این تراز انرژی، که تقریباً برابر با نیروی یک بند شیمیایی است (حدود ۵ الکترون ولت) قلمرو شیمی بسیار رادیوآکتیو بشمار میآید. لازم است خاطر نشان ساخت که بیشتر فرآیندهای شیمیایی که از حرارت دادن ساده نتیجه میشوند در کمتر از یک الکترون ولت انجام میگیرند. اتم تریتم با چند الکترون ولت انرژی نوعی ویژه از واکنش را ایجاد میکند، بطور مثال جابجا ساختن اتم فلوار در فلوارورمتیل که هرگز در شیمی معمولی در حد «گرمايي» Thermal انجام نمی پذیرد.

اکنون به جزئیات یک تجربه پردازیم و واکنشهای اتمی بسیار رادیوآکتیو هیدرژن (اتمهای تریتم) و متان را بررسی کنیم. در یک آمپول کوارتز مقدار کمی از He^2 و گاز متان را مخلوط میسازیم و آنرا در یک کوره اتمی (راکتور) در معرض تابش نوترونها قرار میدهیم. این مخلوط نباید بشدت و یا برای مدت درازی اشعه به بیند زیرا مقداری از متان تجزیه خواهد شد. کافی است بطور ملایم در معرض اشعه نوترونی نهاده شود زیرا مقدار بسیار جزئی (حدود یک تریلیون اتم و یا پنج تریلیونیم گرم) از تریتم مورد نیاز است و میتوان تریتم را در فرآورده های واکنش از روی رادیوآکتیو بودن آن باز شناخت.

پس از زمان کوتاهی آمپول را از کوره اتمی خارج میسازیم و به جستجوی فرآورده های واکنش تریتم با متان می پردازیم. فرآورده های کوناگون را میتوان بشیوه کروماتوگرافی گاز از یکدیگر جدا ساخت، بدین طریق که محتوی آمپول را از لوله ای عبور میدهیم انباشته آزماده بی که اجسام کوناگون را بسرعت های مختلف از خود عبور میدهد و از سوی دیگر مواد جدا شده از یکدیگر را باز می یابیم. یک شمارگر تابشی مقدار موادی را که تریتم نشاندار دارند و در آمپول ایجاد شده اند تعیین و اندازه گیری میکند.

این پرسش پیش میآید که چگونه میتوان گفت کدامیک از این فرآورده ها حاصل واکنش های بسیار

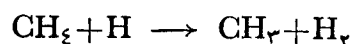
رادیوآکتیو است؟ با آنکه مقداری از اتمهای تریتم آنگاه که بسیار رادیو آکتیو هستند با ملکولهای متان در واکنش میآیند باز مقدار زیادی از آنها در نتیجه تصادم تا حد انرژیهای گرمایی معمولی کاهش می یابند. واکنش این اتمها آهسته است، هم با متان واکنش میدهند و هم با مقدار ناچیز ناخالصیها که وجود آنها اجتناب ناپذیر است. فرآورده های گرمایی که بدین طریق ایجاد میشوند موجب اشتباه میگردند زیرا همیشه نمیتوان اطمینان داشت که حاصل واکنشهای بسیار رادیو آکتیو باشند.

این خطا و اشتباه را میتوان با یکی از دو تدبیر زیر برطرف ساخت.

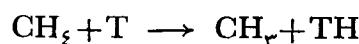
یا باید خود را از چنگ اتمهای تریتم گرمایی (منظور با انرژی گرمایی است م.) رها ساخت پیش از آنکه بخت واکنش با متان یا ناخالصیها را بیابند، و این بمدد یک جسم پاک کننده یا روفتگر (Scavenger) مانند ید یا برم امکان پذیر است که بتندی با اتمهای گرمایی هیدرژن واکنش انجام میدهند. میزان ۱٪ ید در مخلوط تقریباً تمام تریتم آهسته یا کم انرژی را خارج میسازد. این مقدار کم اثر ناچیزی بر واکنشهای بسیار رادیو آکتیو دارد.

تدبیر دوم که هنوز اثربخش تر است شیوه مخالف را بکار میبرد. با رقیق کردن مخلوط واکنش با مقدار زیادی از یک ملایم کننده moderator بی اثر مانند هلیم، نئون و یا آرگون میتوان واکنشهای بسیار رادیو آکتیو را جدا ساخت. اتمهای بسیار رادیو آکتیو در نتیجه تصادم انرژی از دست میدهند و احتمال آن نیست با ملکولی مواجه گردند که با آن پیش از آهسته شدن تا حد سرعتهای گرمایی واکنش انجام دهند. بدین طریق اگر در یک کوره اتمی یک ملایم کننده بکار رود تا نوترونهارا پیش از واکنش تا انرژیهای گرمایی آهسته سازد این اطمینان فراهم میشود که تقریباً تمام اتمهای تریتم پیش از واکنش با انرژیهای پایین خواهند رسید. همچنین در یک راکتور نوترونی اتمهایی که جرمی مشابه با جرم اتمهای بسیار رادیو آکتیو دارند مؤثرتر خواهند بود و این نکته ایست که بدان رسیده اند. هلیم بهترین ملایم کننده برای تریتم است، نئون و آرگون سنگین تر هستند و کم اثرتر. نتایج بدست آمده از تجربه ها را همراه با ملایم کننده و بدون آن میتوان با هم قیاس کرد و چون شیوه ملایم کننده تنها واکنشهای گرمایی را شدت و افزایش می بخشد میتوان از آن در جدا نمودن فرآورده های واکنش سود گرفت.

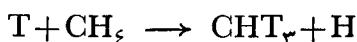
تجربه های نخستین بر روی تریتم و متان انجام گرفت، در آزمایشگاه دانشگاه Yale، و اختلاف بارزی میان نتایج واکنشهای گرمایی و اتمهای بسیار رادیو آکتیو نشان داد. هیدرژن اتمی معمولی با متان واکنش انجام میدهد و از آن یک اتم هیدرژن جدا میسازد و هیدرژن ملکولی میدهد:



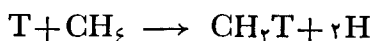
چنانچه بجای هیدرژن تریتم بکار رود واکنش چنین خواهد بود:



از سوی دیگر اتم هیدرژن بسیار رادیو آکتیو میتواند واکنشی جز آنچه ذکر شد انجام دهد. این اتم میتواند با خارج ساختن اتمهای هیدرژن خود را داخل در ترکیب نماید.



و یا :



بنابراین واکنش ترتیم بسیار رادیو آکتیو نه تنها هیدرژن ملکولی (HT) رادیو آکتیو بلکه ریشه متیل CH_2T و متان CH_3T نشاندار نیز میدهد.

نتایج بدست آمده کاملاً منطقی است. اتمهای گرمایی با کمترین انرژی تنها بشیوهی واکنش انجام میدهند که کمترین آستانه انرژی را دارا باشد، ولی اتمهای بسیار رادیو آکتیو میتوانند بهر شیوه ممکن بدون توجه باستانه انرژی آن عمل کنند و بدین طریق به مرزهای نوینی از واکنش دست یافته میشوند.

نتایج این تجربه ها دید وسیعی در زمینه واکنشهای شیمیایی بما می بخشد. میتوان طرح واکنش را بمنزله سلسله جبالی مجسم نمود که گذرگاههای گوناگون از آن به مقصدهای مختلف منتهی میشود. در درانرژیهای گرمایی معمولی تنها یک راه برای دست یافتن بقله وجود دارد و راه واکنش بطور اجتناب ناپذیر از پایین ترین گذرگاه عبور میکنند و تنها میتواند بیک محصول برسد. اگر دستگاه واکنش با انرژی بالاتر برده شود بهر کوهی و گذرگاهی میتوان دست یافت، و بهر فرآورده ای که منظور باشد میتوان رسید. این گونه قیاس نه تنها از نظر درک و فهم روشن گراست بلکه در محاسبات نظری و احتمالات واکنش مفید است، زیرا بعنوان الگویی است از انرژیهای پتانسیل (ذخیره) که تمام تغییرات شیمیایی را کنترل مینماید.

این الگو اختلاف فاحش میان واکنشهای بسیار رادیو آکتیو و واکنشهایی را که کمترین انرژی را دارا هستند نشان میدهد. انتظار آنست که یک دستگاه پر انرژی تقریباً در هر تصادم بتواند از سلسله جبال انرژی - پتانسیل بگذرد، حال آنکه دستگاه کم انرژی باید بسیار بکوشد تا سرانجام پایین ترین گذرگاه را بیابد. در این صورت واکنش های بسیار رادیو آکتیو باید مؤثرتر باشند و این چیز است که تجربه هم نشان می دهد. در برخورد میان یک اتم بسیار رادیو آکتیو هیدرژن و یک ملکول متان احتمال واکنش یک درده یا بیشتر است، حال آنکه در پایین ترین آستانه واکنش تنها یک برخورد درده هزار مؤثر است. این اختلاف در مؤثر بودن را باسانی میتوان بکومک مکانیک برخورد درک نمود. یک اتم در آستانه انرژی چنانکه انرژی حداقل آن کافی برای نیل بواکنش باشد باید با یک ملکول از جهت نقطه کاملاً درست برخورد نماید و احتمال این کار بسیار کم است. برعکس یک اتم بسیار رادیو آکتیو با انرژی زیاد خود باید بتواند با یک ملکول بدون توجه به محل و چگونگی برخورد ترکیب شود.

بزودی آشکار گردید که یک اتم بسیار رادیو آکتیو با آنکه از نظر انرژی باید قادر بانجام بسیاری از واکنشهای شیمیایی باشد باز در عمل تمام آنها انجام نمیپذیرد و حتی در میان واکنشهایی که انجام میشود تعدادی در چنان شرایطی هستند که بشدت در جهت عکس عمل میکنند. بدین طریق نخستین نتایج تجربی پشتبان این تصور نبود که از نظر انرژی هر واکنشی قابل انجام است. روشن است که عواملی بس ویژه مرز فرآیندهای بسیار رادیو آکتیو را زیر نظر دارند. ماهیت این عوامل برای شیمی بسیار تازه است. تحقیقات

با اتمهای هیدرژن بسیار رادیوآکتیو تا اندازه‌ی ماهیت این عوامل را روشن ساخته است. اکتون و اکشهای مختلف اتم هیدرژن بسیار رادیوآکتیو و پروپان $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ را بررسی میکنیم. نکته چشم‌گیر در فرآورده‌هایی که بدست می‌آید آنستکه در ۹٪ واکنشها تنها یک بند منفرد ملکول گسسته میشود. میتوان چنین توجیه کرد که بطور کلی هنگامیکه انرژی اتمهای بسیار رادیوآکتیو حدود ۱ تا ۱ الکترون ولت باشد داخل واکنش میشوند. اتم تریتم با این مقدار انرژی بسیار تند حرکت میکند و مسافت برابر با یک ملکول را در 10^{-14} ثانیه طی می‌نماید. برخورد میان اتم هیدرژن پرسرعت (high-speed) و ملکول نسبتاً درشت پروپان باید سریع باشد و کاملاً مستقر و بطور مستقیم تنها بریک یا دو بند در منطقه برخورد اثر می‌بخشد. اتمهایی که از محل تصادم دورند برخورد را حس نمیکنند، زیرا انتقال نوسانی انرژی در ملکول از یک بند به بند دیگر بیش از 10^{-14} ثانیه وقت میگیرد. در اینصورت شگفت نیست اگر اتم هیدرژن بسیار رادیوآکتیو هنگام ترکیب با ملکول پروپان بظواهر تنها یک بند را میشکند.

اگر یک برخورد چندبند را شامل گردد باز مقدار انرژی که میتواند انتقال یابد محدود بمقداری است که بصورت انرژی نوسانی میتواند در این بندها ذخیره شود. این بدان معنی است که فرآورده واکنش انرژی برانگیخته نسبتاً کمی کسب میکند و احتمال تجزیه بیشتر وجود ندارد. تجربه نیز همین نتایج را بدست میدهد. بنابراین در واکنش تریتم با پروپان اگر فرآورده اصلی حاوی تریتم (بطور مثال $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{T}$) بسیار برانگیخته شده باشد چنین انتظار میرود که بملکولهای اتیلن (CH_2CH_2) و استیلن (CHCT) شکسته شود، ولی چنین ملکولهایی بدست نمی‌آیند.

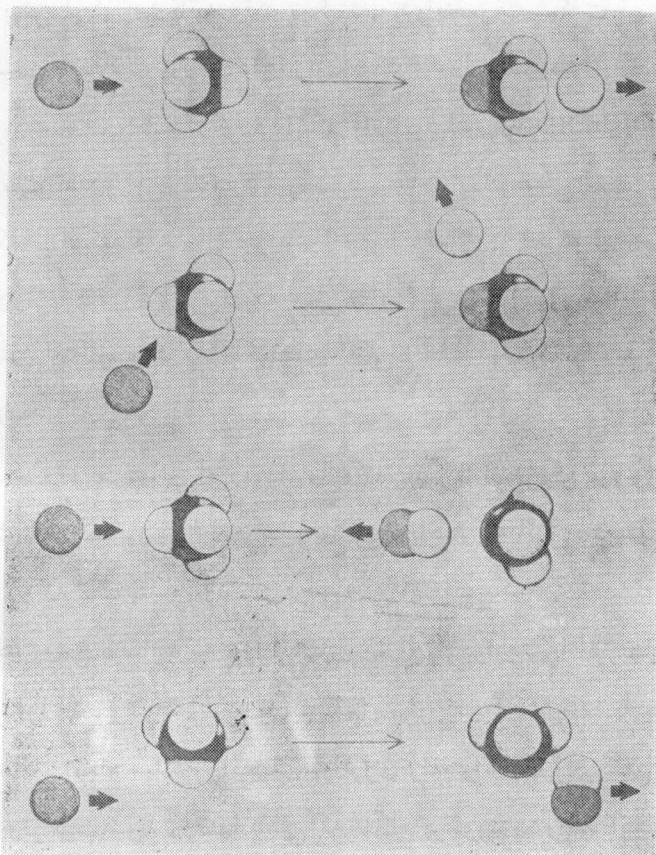
F.S. Rouland و همکاران او در دانشگاه کانزاس با اندازه‌گیری انرژی برانگیختگی بعضی از ملکولهایی که از واکنشهای اتم تریتم ایجاد شده بودند دریافتند که انرژی در حدود ۰ الکترون ولت است و نزدیک به انرژی نوسانی که یک بند منفرد بدون گسیختن میتواند بگیرد.

این مشاهدات روشن میسازد که چرا اتمهای بسیار رادیوآکتیو انرژیهای بیش ازده الکترون ولت بطور کلی نمیتوانند وارد واکنش شوند. چون یک اتم بسیار رادیوآکتیو تنها با چند بند از ملکولی که با آن برخورد میکند کنش متقابل انجام میدهد، اتمهای پرانرژی تر نمیتوانند انرژی کافی از دست بدهند و قدرت آن بیابند که متوقف گشته و ترکیب شوند. تنها عملی که هنگام برخورد میتواند انجام دهند جدا ساختن قسمتی از ملکول است.

بر مبنای چنین تصوراتی از برخورد اتمهای بسیار رادیوآکتیو و کنشهای متقابل میتوانیم انواع مختلف واکنشهای بسیار رادیوآکتیو را بررسی کنیم (تصویر ۱). در اینجا فرض آنستکه مرز واکنش بر حسب اینکه اتم هیدرژن کجا و از کدام راستا با ملکول برخورد مینماید تعیین میگردد. بدین طریق عوامل فضایی در نظر گرفته میشوند و اهمیت این عوامل در بسیاری از نتایج مشهود است. این نتایج نشان میدهند که بعضی از بندها از برخورد مصون میمانند و برخی در معرض آن قرار میگیرند. بدینجهت بندهای میان اتمهای کربن با آنکه از بندهای میان کربن و هیدرژن ضعیف تر هستند کمتر شکسته میشوند و چنین بنظر میرسد که اتمهای مجاور

آنها را بهتر محافظت میکنند. در مورد واکنش پروپان با ترتیم بسیار رادیوآکتیو ۶۰٪ جسم بدست آمده از HT و C_3H_7T تشکیل یافته است که برای ایجاد آنها لازم است بندهای C-H شکسته شوند. از سوی دیگر فرآورده های C_3H_7T و CH_3T که برای تشکیل آنها نیاز به گسیختن بندهای C-C است تنها ۴٪ محصول را تشکیل میدهند. با در نظر گرفتن فراوانی این دو نوع بند معلوم میشود که در واکنشهای بسیار رادیوآکتیو احتمال شکسته شدن بند C-H پنج برابر بیشتر از بند C-C است.

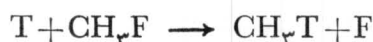
عامل فضایی در شیمی معمولی نیز حایز اهمیت است ولی در شیمی بسیار رادیو آکتیو این برتری را دارد که راستای جسم واکنش کننده معلوم میسازد که از میان چند واکنش کدامیک انجام خواهد شد، حال آنکه در شیمی کم انرژی تنها انجام یافتن واکنش را معلوم میدارد.



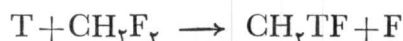
تصویر ۱- عوامل فضایی یعنی اثر محل و راستای برخورد را در واکنش نشان میدهد و راههای مختلف واکنش یک اتم بسیار رادیوآکتیو را با هیدروکربونهای گوناگون. (a) جانشینی معکوس (b) جانشینی هنجار (نرمال) در محل برخورد (c) انتزاع یک اتم از ملکول و (d) جدا شدن یک اتم بهنگام عبور اتم بسیار رادیوآکتیو را نشان میدهند.

طرح کلی واکنش برای بسیاری از نتایج تجربی رضایت بخش است ولی نمودهایی را نمیتواند بیان کند، برای مثال با آنکه یک اتم بسیار رادیوآکتیو هیدرژن جای یک اتم هیدرژن متصل را در محل برخورد میگیرد ولی هرگز با ملکول بروش معکوس یا واژگون (inversion) ترکیب نمیشود، یعنی با اشغال کردن بندی که در نتیجه رانده شدن یک اتم متصل بملکول در طرف مقابل نقطه برخورد ایجاد میشود (تصویر ۱). این مطلب همچون

معما مینمود زیرا محاسبات نظری نشان میداد که برای انجام چنین عملی انرژی کفایت میکند. نکته مهم دیگر آن بود که اتم تریتمیم بسیار رادیوآکتیو جای فلوار را بیشتر در ملکولی که یک اتم فلوار داشت اشغال میکرد تا در ملکولی که دو اتم فلوار داشت. در نتیجه واکنش:



سه برابر بیشتر از واکنش:



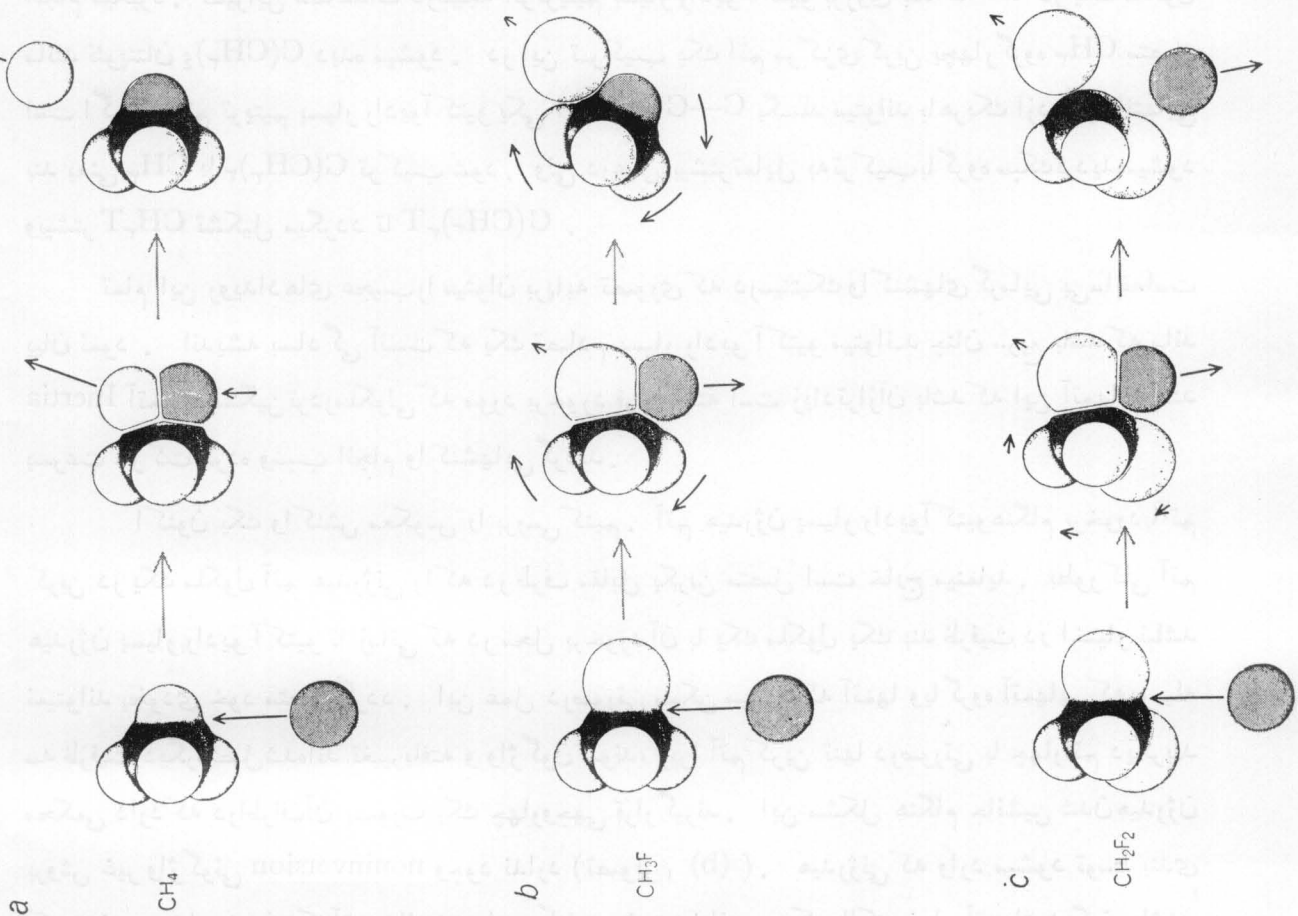
انجام میگردد. نظیر این مشاهدات در نتیجه اثر تریتمیم بسیار رادیوآکتیو بر روی بند C-C در یک ملکول مانند نئوپنتان $C(CH_3)_4$ دیده میشود. در این ترکیب یک اتم مرکزی کربن بچهار گروه CH_3 متصل است اگر یک اتم تریتمیم بسیار رادیوآکتیو یکی از بندهای C-C بگسلد میتواند با هر یک از دو گروه انتهایی بند یعنی CH_3 یا $C(CH_3)_3$ ترکیب شود. ولی در عمل بیشتر تمایل به ترکیب با گروه سبک تر دیده میشود و بیشتر CH_3T تشکیل میگردد تا $C(CH_3)_3T$.

تمام این رویدادهای عجیب را میتوان بر پایه تصویری که در سمیتیک و اکشهای گرمایی بی سابقه است بیان نمود. اندیشه بسادگی آنست که یک تصادم بسیار رادیوآکتیو میتواند چنان سریع باشد که مانند Inertia اتمهای سنگین تر در ملکولی که مورد برخورد قرار گرفته است زیاد تر از آن باشد که این اتمها بتوانند بسرعت حرکت کرده و سبب انجام واکنشهایی گردند.

اکنون یک واکنش معکوس را بررسی کنیم. اتم هیدرژن بسیار رادیوآکتیو هنگام برخورد با اتم کربن در یک ملکول اتم هیدرژنی را که در طرف مقابل کربن متصل است خارج مینماید. بطور کلی اتم هیدرژن بسیار رادیوآکتیو تا زمانی که در محل برخورد آن با یک ملکول یک بند ظرفیت در اختیار نباشد نمیتواند بخودی خود متصل گردد. این عمل در صورتی ممکن میشود که اتمها و یا گروه اتمهایی که بوسیله سه ظرفیت دیگر متصل شده اند تغییر یافته و واژگون شوند، زیرا اتم کربن تنها در صورتی با چهار اتم دیگر بند محکمی دارد که در اطراف آن بصورت یک چهاروجهی قرار گیرند. این مشکل هنگام جانشین شدن هیدرژن بروش غیر واژگونی noninversion وجود ندارد (تصویر ۱ (b)). هیدرژنی که وارد میشود توسط بندی که در نتیجه خارج شدن یک اتم خالی شده است گرفته میشود و نیازی بحرکت الکترونها و اتمهای دیگر نمیباشد. جانشین شدن تریتمیم بسیار رادیوآکتیو در فلوار و متیل CH_3F بجای F تا اندازه بی پیچیده تراست. اتم تریتمیم میتواند بند C-F را بشکند ولی نمیتواند اتم فلوار را بعزت جرم نسبتاً زیاد آن از سر راه خود بکنار زند. این مسئله گرفتن تریتمیم را قبل از گریختن آن توسط بند ظرفیتی که فلوار را متصل ساخته بود مشکل میسازد. سه هیدرژنی که کربن مرکزی بسته اند چنان سست هستند که در هنگام برخورد جهت خود را تغییر میدهند و برای بند این امکان را فراهم میسازند که حرکت کرده و اتم تریتمیم را در یک آرایش چهار وجهی محکمی متصل سازد. (تصویر ۲).

اکنون ملکول دیگری مانند CH_2F_2 را در نظر میگیریم که جای یک اتم هیدرژن را یک اتم دیگر

فلوار گرفته است. چون این اتم دوم فلوار نمیتواند به تندی حرکت کند در نتیجه تغییر جهت یافتن بندهای مرکزی برای تشکیل یک چهار وجهی با اتمی که وارد میشود مشکلتر خواهد بود. هیدرژن بسیار رادیو اکتیو ممکن است قادر بخارج ساختن یکی از فلوارها باشد ولی نمیتواند بسهولت جای آنرا اشغال کند. جالب آنکه همین اثر هنگامیکه هیدرژن موجود در فلوار متیل ایزوتوپ دوتریوم (H_2 یا D) باشد پیش میآید. مانند اتمهای دوتریم بیش از هیدرژن معمولی است و احتمال جابجا شدن فلوار با تریتم بسیار رادیو اکتیو در CD_3F ۲٪ کمتر از CH_3F است.



تصویر ۲- اثر ماندن در واکنش تریتم با ستان، فلوارورمتیل و فلوارورستیلن

برای توجیه اثر هیدرژن بسیار رادیو اکتیو بر بند $C-C$ در نئوپنتان $C(CH_3)_4$ نیز باید از عوامل ماند استفاده کرد. هنگامیکه این بند گسسته شود اتمهای هیدرژن در اطراف کربن راحت تر از گروههای CH_3 در اطراف کربن دیگر حرکت میکنند و با تغییر جهت دادن بک بند چهار وجهی میسازند که تریتم را جذب میکند. بدین طریق شگفت نیست اگر بیشتر CH_3T بدست میآید تا $C(CH_3)_3T$. با آنکه شیمی اتم بسیار رادیو اکتیو بیشتر بر روی هیدرژن تمرکز یافته است، باز در باره رفتار سایر اتمهای بسیار رادیو اکتیو اطلاعاتی در دست است. تجربه هایی که بر روی فلوار بسیار رادیو اکتیو بصورت

ایزوتوپ رادیوآکتیو F^{18} شده است ملاحظاتمانی مانند مورد هیدرژن را نشان میدهد و تنها دو اختلاف اساسی در میان است: یکی آنکه قدرت اثر و کنشها کمتر است و قسمت اعظم آنها متضمن شکستن بیش از یک بند است. این مطلب کاملاً منطقی است، زیرا آتم فلوار بسیار رادیوآکتیو جرم زیادتری دارد و تا اندازه بی بزرگتر است و همچنین با مقدار مساوی انرژی از آتم هیدرژن آهسته تر است. چون برخورد آن با یک ملکول آهسته تر است و کمتر موضعی، بیشتر بندهای ملکول میتواند انرژی تصادم را جذب کنند. از آنجا که انرژی بمیزان وسیعتری در ملکول پخش گردیده است و احتمال کمتری وجود دارد که هر بند برای گسیختن انرژی کافی دریافت کند در نتیجه احتمال واکنش کمتر از هیدرژن است. از سوی دیگر اگر واکنشی انجام پذیرد احتمال زیادی می رود محصولی که بجای میماند انرژی کافی برای شکستن دومین بند را دارا باشد. در مورد آنچه که گفته شد هنوز اطلاعات کافی در دسترس نیست و باید مطالعات بیشتری واقعیتها را روشن سازد.

آتمهای بسیار رادیوآکتیو کربن نیز مورد مطالعه قرار گرفته اند و سیمای کاملاً جداگانه نشان داده اند. کربن آتمی یکی از فعالترین مواد شیمیایی است، از این نظر کمتر آشنائی بخصوص آن حاصل آمده است. بدینجهت لازم بود واکنش آتمهای منفرد کربن در انرژیهای گرمایی عادی (زیر یک الکترون ولت) و در انرژیهای زیاد بررسی گردد. این عمل با بکاربردن نمون بعنوان معتدل کننده انجام گرفت که آتمهای کربن بسیار رادیوآکتیو را تا سرعتهای گرمایی آهسته میسازد. برخلاف هیدرژن نتایج بدست آمده نشان داد که دامنه واکنش آتمهای کربن در انرژیهای زیاد و در سطح گرمایی چندان تفاوتی با یکدیگر ندارند. دلیل این امر آنستکه آتم فعال کربن با چهار جایگاه ظرفیتی برای تشکیل بند شیمیایی آستانه پائینی برای کلیه واکنشهای امکان پذیر دارد و در نتیجه واکنش در انرژیهای گرمایی عادی انجام میگیرند. افزایش دادن انرژی آتم کربن تا چندین الکترون ولت قدرت اثر این واکنشها را افزایش میدهد ولی تنها چند واکنش تازه نشان میدهد. در سالهای اخیر نگاهها متوجه مسئله یی گردیده است که با شیمی آتم بسیار رادیوآکتیو بستگی دارد و آن شیمی یونهای پرسرعت $high-velocity\ ions$ است. برای مطالعه در این زمینه بیشتر از طیف نگاری جرمی استفاده میکنند تا فزونی که در این مقاله بذکر رفت. بنظر میرسد در واکنشهای یونهای بسیار رادیوآکتیو با ملکولها غلبه بیشتر با نیروهای الکترواستاتیکی است ولی عوامل شیمیایی ویژه دیگری، از نوعی که واکنشهای آتمهای بسیار رادیوآکتیو را کنترل مینماید نیز نقشی دارند.

خلاصه آنکه در اینجا نه تنها با یک شیمی عجیب و ویژه بلکه با چیزی سروکار داریم که کمتر از یک بعد جدید در سینتیکهای شیمیایی نیست و آن بعد انرژی $Energy\ dimension$ است. در کاوشهای مقدماتی این جهان نوین شیمی فن بکاربردن آتمهای بسیار رادیوآکتیو که بوسیله واکنشهای هسته یی بوجود میآیند اهمیت زیادی دارد؛ با این وجود محدودیتهایی نیز بر آن متصور است. بویژه آنکه آتمهایی ایجاد میکنند که در همیزان انرژی واکنش انجام میدهند. این در حالیکه برای مطالعه و کاوش بس با ارزش است باز تعیین اثر دقیق یک انرژی ویژه را ناممکن میسازد. از این گذشته روش یاد شده محدود بعنصری است که ایزوتوپهای رادیوآکتیو مناسب دارند و واکنشهایی که فرآوردههای پایدار با آتم بسیار رادیوآکتیو میدهند.

اکنون این میدان جدید مطالعات بیشتری را با تکنیکهای دیگر فرا میخواند و تاکنون نیز عده‌ی بگسترش آن پرداخته‌اند. روشهایی که در آنها دودسته اشعه اتمی یا ملکولی یکدیگر را قطع میکنند برای مطالعه واکنشهای گرمایی بکاررفته است و بویژه امید بخش بوده است با آنکه هنوز باید بمسائل فنی جالبتری دست یافت. روشهای دسته اشعه ملکول مطالعه واکنش آتمها، ملکولها و یونهای بسیار رادیو آکتیو را بی توجه به پایداری یا ناپایداری فرآورده‌ها امکان پذیر میسازد. کنترل انرژی که در آن برخورد رخ میدهد امکان پذیر خواهد بود و مطالعه اثر عواملی مانند سرعت دوران و تغییر راستای ملکولی که مورد برخورد قرار میگیرد. با چنین روشهایی شیمی دانها میتوانند مطالعه واکنشهای شیمیائی را آغاز کنند، با همان دقت و با همان چشم انداز هیجان انگیزی که فیزیک دانهای هسته‌ی در بررسی هسته آتم با سیکلوترونها و دیگر شتابگرهای آتمی بکار بردند.