

УДК 541.183:546.11+541.15

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. Г. БЕРУЛАВА, Л. Ш. НАДИРАШВИЛИ, Т. В. ЦЕЦХЛАДЗЕ

**СПЕКТР Э.П.Р. СИЛИКАГЕЛЯ, ОБЛУЧЕННОГО В РЕАКТОРЕ
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

(Представлено академиком В. И. Спицыным 9 VII 1969)

Был исследован спектр э.п.р. силикагеля, облученного n , γ -излучением ядерного реактора при 120°K . Доза облучения менялась в пределах $3 \div 60$ Мрад. Измерения проводились при температуре жидкого азота на спектрометре типа РЭ-1301 ($\lambda = 3,2$ см). Навески силикагеля, полученного лабораторным путем, с удельной поверхностью $600\text{ м}^2/\text{г}$, помещались в кварцевые ампулы и подвергались 10-часовой термообработке в вакууме при 300°C (¹).

После указанной тренировки в часть ампул напускался этан под давлением 300 тор. После облучения образцы силикагеля, в условиях соблюдения герметичности и при поддержании температуры 77°K , переносились в специальные ампулы для измерения. Спектр э.п.р. образца снимался как непосредственно после облучения, так и после его выдерживания при 77°K в течение нескольких суток. Далее, образец выдерживался при комнатной температуре в течение месяца и после этого опять снимался спектр э.п.р. при 77°K .

На рис. 1 даются спектры э.п.р. силикагеля, облученного в вакууме (А) и в контакте с этаном (Б). Интегральная доза по быстрым нейтронам и γ -излучению составляла 40 Мрад. Линии э.п.р. во всех образцах являются неоднородно уширенными (²), асимметричными, с относительно резким спадом со стороны больших полей. Общая ширина линии поглощения одинакова и составляет ~ 90 эрст.

Сигнал э.п.р. облученного в вакууме силикагеля содержит неэквидистантную, плохо разрешенную структуру из трех компонентов. Разрешение между компонентами улучшается с уменьшением дозы облучения. Для g -факторов компонентов 1, 2, 3 (рис. 1 А) получаются значения: $g_1 = 2,0080 \pm 0,0010$, $g_2 = 2,0045 \pm 0,0005$ и $g_3 = 2,0017 \pm 0,0006$. Ширина линий между точками максимального наклона составляет $11,5 \pm 0,4$ эрст.

В случае силикагеля, облученного в контакте с этаном, линия поглощения содержит интенсивную компоненту с $g = 2,0015 \pm 0,0005$. Ширина линии между точками максимального наклона составляет $2,3 \pm 0,2$ эрст.

Кроме указанных линий поглощения, в спектрах э.п.р. облученного при 120°K силикагеля, измеренных при 77°K , наблюдается дублет от атомарного водорода, адсорбированного на поверхности силикагеля (³). Расщепление между компонентами дублета находится в пределах 504 ± 1 эрст. Линии дублета симметричны и ширина составляет 3 эрст. Количественные измерения показали, что при дозах облучения, обеспечи-

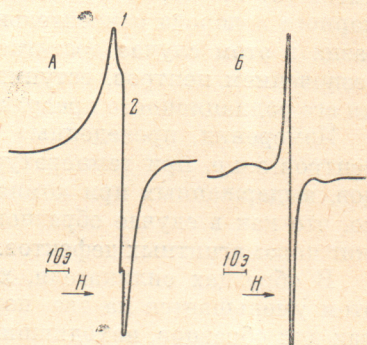


Рис. 1. Спектр э.п.р. силикагеля, облученного в вакууме (А) и облученного в контакте с этаном (Б). Интегральная доза по быстрым нейтронам и γ -излучению составляет 40 Мрад

вающих насыщение накопления парамагнитных дефектов (10 Мрад и более), число спинов силикагеля, облученного в контакте с газом, составляет 5% от числа спинов в образце силикагеля, облученного в вакууме. Изменение дозы облучения не влияет ни на вид спектра, ни на его интенсивность.

Различные центры, образованные в процессе облучения силикагеля, селективно взаимодействуют с газом и с продуктами его радиационного превращения. При этом гибнет основное количество парамагнитных центров. Число таких взаимодействий при дозе 40 Мрад составляет $\sim 10^{19}$ на 1 г.

При облучении силикагеля в вакууме при температуре 120° К образуется большее число дефектов по сравнению с образцом, облученным вместе с этаном. В этих образцах линию с $g = 2,0015$, по-видимому, можно приписать электрону, захваченному кислородной вакансией ⁽⁴⁾, а линию с $g = 2,0080$ — положительной дырке ^(5, 6).

Наличие газа в образце при облучении вызывает исчезновение компонентов, соответствующих центрам с $g = 2,0080$ и $2,0045$, тогда как компонент с $g = 2,0015$ не вступает во взаимодействие с этаном или продуктами его радиационного превращения.

Отметим, что количество парамагнитных центров, соответствующих атомарному водороду для облученного в вакууме силикагеля, составляет 6% от общего числа спинов для данного образца. Для образца с газом число парамагнитных центров, соответствующих атомарному водороду, имеет тот же порядок, что для образца в вакууме. Процентная доля атомарного водорода относительно общего числа центров в одном грамме образца в этом случае достигает 20%. Это обстоятельство обусловлено исчезновением центров, вступивших во взаимодействие с газом и продуктами его радиационного превращения.

Измерения, проведенные через 5—6 суток, показали стабильность центров э.п.р. при температуре жидкого азота. Измерение этих же образцов, выдержанных при комнатной температуре в течение месяца, показало, что как в случае образцов с этаном, так и без этана наблюдается отжиг парамагнитных дефектов.

В образцах силикагеля, хранившихся в вакууме, число центров при этом уменьшается на два порядка (от 10^{19} до 10^{17} спинов на 1 г), тогда как для образцов, находившихся в контакте с газом, число центров уменьшается на три порядка (от 10^{17} до 10^{14} спинов на 1 г).

Первоначальные формы линий спектров сохраняются во всех случаях отжига, однако дублет, соответствующий атомарному водороду, в обоих случаях исчезает.

Таким образом, в результате воздействия n , γ -излучения ядерного реактора на силикагель возникает несколько типов парамагнитных центров, взаимодействие которых с этаном и продуктами его радиационного превращения носит селективный характер.

Температурный отжиг дефектов силикагеля, облученного в вакууме и в атмосфере этана, показывает, что гибель дефектов в указанных двух типах образцов происходит с различной скоростью. Однако в каждом из образцов наблюдается равновероятное исчезновение линии э.п.р. без какого-либо преимущества для определенного вида дефекта в данном образце. Ускорение гибели парамагнитных центров обусловлено наличием в образце углеводородного газа.

При n , γ -облучении дозами свыше 10 Мрад силикагель находится в области насыщения парамагнитными дефектами.

Реакторное n , γ -излучение так сильно искажает строение силикагеля, что спектр э.п.р. не имеет разрешенной структуры, как это наблюдается при его облучении γ -излучением при тех же дозах ⁽⁴⁾.

На основании изложенных данных и анализа, проведенного в работах ^(7, 8), можно заключить, что при облучении силикагеля, n , γ -излучением

ядерного реактора, образование парамагнитных дефектов большей частью обусловлено γ -излучением, а нейтронный поток в основном создает непарамагнитные дефекты, захватывающие парамагнитные центры.

Авторы выражают свою благодарность Н. Н. Датунайшвили, С. А. Рзаеву, С. В. Соболевской и В. А. Черномордину за помощь в эксперименте.

Институт физики
Академии наук ГрузССР
Тбилиси

Поступило
3 VII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Ш. Надирашвили, Т. В. Цецхладзе, Сборн. Ядерно-химические явления в твердых телах, Тбилиси, 1968, стр. 29. ² A. M. Portis, Phys. Rev., 91, 1071 (1953). ³ Г. Б. Парийский, В. Б. Казанский, В. В. Воеводский, Тр. II Всесоюзн. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1962, стр. 656. ⁴ Г. К. Боресков, В. Б. Казанский и др., ДАН, 157, № 2, 384 (1964). ⁵ P. O. Kinell, Acta chem. scand., 19, 2113 (1965). ⁶ P. O. Fröman, R. Pettersson, T. Vaingard, Ark. Phys., 15, 559 (1959). ⁷ Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, ЖТФ, 28, в. 1, 143 (1958). ⁸ G. K. Walters, T. L. Estle, J. Appl. Phys., 32, 1854 (1961).