

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, А. С. ХЛЫСТОВ,
Л. М. ДАУТОВ, Б. Т. НАДЫКТО

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ Г.Р.С. ВЛИЯНИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА НА АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ ЖЕЛЕЗА

Исследование природы радиационных нарушений, создаваемых ионизирующим излучением ядерного реактора, методом гамма-резонансной спектроскопии изучено недостаточно. Имеющиеся публикации (¹⁻⁵) посвящены в основном описанию результатов, выполненных с оловосодержащими соединениями. В данной работе описаны результаты влияния излучения ядерного реактора ВВР-К на ацетилацетонат железа — $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.

Порошкообразное соединение ацетилацетоната железа(III) приготавливалось и рекристаллизовалось по методу (⁶). Готовые образцы в закрытых полиэтиленовых трубках подвергали облучению в вертикальных каналах ядерного реактора различными интегральными потоками тепловых нейтронов от 10^7 до 10^{19} н/см², которые определялись активационным методом (⁷). После длительной выдержки облученных образцов в контейнере рассчитанные количества $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ по методике (⁸) прессовались в диски-поглотители и измерялись при температуре жидкого азота. Мёсбауэровские спектры снимались на установке электродинамического типа с постоянным ускорением источника γ -квантов Co^{57} (Сг) при комнатной температуре. Исследовались изомерный сдвиг (и.с.), данный относительно нитропруссиды натрия, квадрупольное расщепление (к.р.) и ширина резонансного пика $\Gamma_{1/2}$. Максимальная ошибка в значениях и.с., к.р. и $\Gamma_{1/2}$ оценивается в $\pm 0,05$ мм/сек. Все спектры повторялись неоднократно и была установлена хорошая воспроизводимость результатов.

Необлученный ацетилацетонат железа(III) при температурах 300 и 78° К давал очень широкие одиночные пики (рис. 1). Эффект при комнатной температуре составлял 6%, а при температуре жидкого азота возрастал примерно в два раза. Ширина резонансного пика на половине высоты составляла 1,97 мм/сек при комнатной температуре, а при температуре жидкого азота произошло уширение линии на 0,1 мм/сек, связанное с колебаниями, вследствие кипения азота. Приведенная величина почти на порядок больше, чем ожидаемое значение (0,19 мм/сек) для резонансного пика Fe^{57} (^{9, 10}). Нерасщепленная резонансная линия согласуется со структурой $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ (¹¹), имеющего в первом приближении электронную конфигурацию $3d^6$, терм $^6S_{5/2}$ и, следовательно, сферически симметричное распределение заряда. Атом железа находится в центре почти правильного октаэдра из шести ближайших атомов кислорода с внутривалентным углом 89°50'. Наши наблюдения необлученного ацетилацетоната железа(III) хорошо согласуются с ранними работами по этому соединению (^{12, 13}).

На рис. 2 приведены спектры γ -резонансного поглощения, облученного различными потоками нейтронов ацетилацетоната железа. Следует отметить уменьшение полуширины спектра поглощения с 2,07 мм/сек для необлученного $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ до 0,78 мм/сек для образца, облученного потоком нейтронов 10^{17} н/см². Изомерный сдвиг в пределах экспериментальной ошибки не изменяется и в среднем равен 0,67 мм/сек для всех облучен-

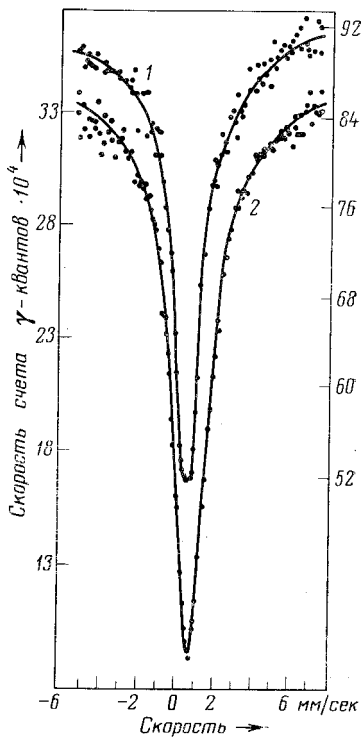


Рис. 1

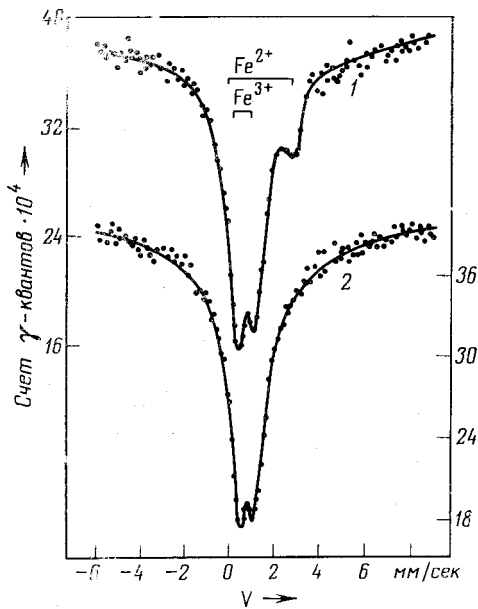


Рис. 3

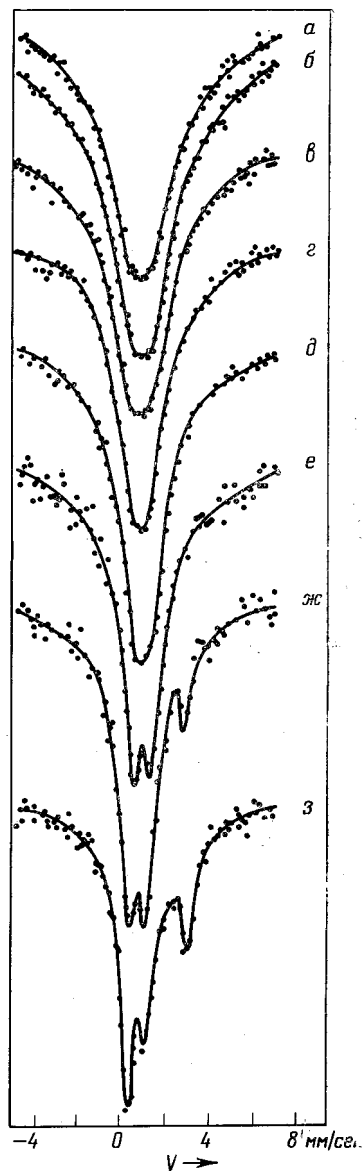


Рис. 2

Рис. 1. Спектр необлученного $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$: 1 — при 300°K , 2 — при 78°K

Рис. 2. Мёссбауэровский спектр ацетилацетоната железа, облученного различными интегральными потоками нейтронов: а — 10^7 , б — 10^9 , в — 10^{11} , г — 10^{13} , д — 10^{15} , е — 10^{17} , ж — 10^{18} , з — 10^{19} н/см²

Рис. 3. Спектр облученного $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ при потоке 10^{18} н/см². 1 — выдержка на воздухе 40 мин., 2 — 3 суток

ных образцов. Высота линии, характеризующая интегральную интенсивность эффекта Мёссбауэра, уменьшается после облучения в реакторе. Начиная с потока нейтронов 10^{17} н/см², в спектре появляется квадрупольное расщепление $\Delta = 0,60$ мм/сек. В процессе увеличения дозы нейтронов до 10^{18} н/см² наблюдаются дополнительные линии, соответствующие присутствию в данном образце ионов Fe(II) ($\delta_1 = 0,65$, $\delta_2 = 1,57$ мм/сек; $\Delta_1 = 0,64$, $\Delta_2 = 2,34$ мм/сек) (рис. 2ж). При выдержке на воздухе в течение 40 мин. пик двухвалентного железа несколько уменьшается (рис. 3, 1), а при выдержке в течение нескольких суток железо полностью возвращается в трехвалентное состояние (рис. 3, 2). Дальнейшее увеличение интегрального потока нейтронов до 10^{19} н/см² приводит к росту высокоспиновых ионов двухвалентного железа с параметрами $\delta_1 = 0,65$, $\delta_2 = 1,57$ мм/сек; $\Delta_1 = 0,64$, $\Delta_2 = 2,40$ мм/сек (рис. 2, з). Экспериментально наблюдаемое частичное восстановление Fe(III) до Fe(II), сужение линий, так же как и появление квадрупольного расщепления, мы объясняем наличием смещенных из узлов кристаллической решетки атомов. Восстанавливающая роль последних физически ясна, ибо в предельном случае смещения всех атомов в решетке образовалась бы аморфная масса с электронейтральными атомами. Полного восстановления железа до нульвалентного состояния не происходит, так как линейные размеры пространственного распределения 4s-электронов в три раза превышают соответствующие размеры 3d-электронов (¹⁴). Выбитый атом С, Н или О будет электронейтральным, а его прежний отрицательный заряд распределится по комплексу, в том числе и по Fe(III), частично его восстанавливая. Нетрудно понять и природу квадрупольного расщепления, появляющегося при больших интегральных потоках нейтронов, начиная с 10^{17} н/см². Нарушение в расположении лигандов первой, второй и т. д. координационных сфер вызывает искажение кубической симметрии ацетилацетоната железа. Квадрупольный дублет не исчезает после отжига в атмосфере воздуха для интегрального потока в 10^{18} н/см². Этот факт отражает то обстоятельство, что не все смещенные атомы возвратились на свои места. Образовавшиеся радиационные дефекты представляют собой неустойчивую систему и должны отжигаться до равновесного состояния при достаточной выдержке на воздухе с температурой выше 0°. Уменьшение вероятности эффекта Мёссбауэра после нейтронного облучения на 10—12% можно объяснить опять-таки смещением некоторой части атомов из узлов кристаллической решетки в междоузлия. Хотя после облучения претерпевает смещение ограниченное число атомов, тепловые колебания около положения равновесия изменяются для всех атомов кристалла, включая мёссбауэровские.

Сужение линий поглощения по мере возрастания дозы облучения наводит на мысль о появлении спин-решеточной релаксации. Имеет ли это место на самом деле, можно установить из температурной зависимости ($T < 78^\circ \text{K}$) г.р. спектров.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
4 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Бондаревский, П. П. Серегин, ФТТ, **10**, в. 11 (1968).
- ² А. Н. Муриц, С. И. Бондаревский, П. П. Серегин, Радиохимия, № 1, 11, 474 (1969).
- ³ А. М. Бабешкин, А. А. Беккер и др. Вестн. Московск. унив., сер. хим., № 5, 40 (1969).
- ⁴ А. М. Бабешкин, А. А. Беккер и др., Вестн. Московск. унив., сер. хим., № 6, 41 (1969).
- ⁵ С. И. Бондаревский, А. Н. Муриц, П. П. Серегин, Усп. хим., в. 4, 40, 95 (1971).
- ⁶ R. G. Charles, M. A. Pawlikowski, J. Phys. Chem., **62**, 440 (1960).
- ⁷ Дозиметрия больших доз. Ташкент, 1966, стр. 105.
- ⁸ U. Shimony, Nucl. Instr. Methods, **37**, 348 (1965).
- ⁹ P. V. Pound, G. S. Rebka, Phys. Rev. Lett., **3**, 514 (1959).
- ¹⁰ F. J. Lynch, E. E. Holland, M. Hammeresh, Phys. Rev., **120**, 513 (1960).
- ¹¹ J. Iball, C. H. Morgan, Acta crystallogr., **23**, 239 (1967).
- ¹² G. K. Wertheim, W. R. Kingston, R. H. Herber, J. Chem. Phys., **37**, 687 (1962).
- ¹³ G. M. Bancroft, A. G. Maddock et al. J. Chem. Soc. A, **1967**, 1966.
- ¹⁴ Л. М. Даутов, Кандидатская диссертация, Киев, 1969.