

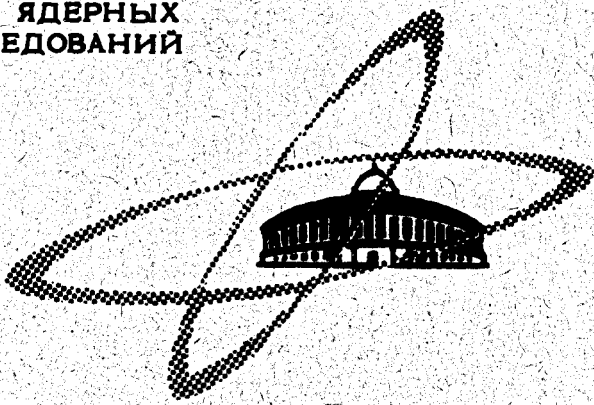
29/11-70

Б-94

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

6 - 5095



Т. Бэдице, А. Гельберг, Р. Ион-Михай,  
С. Сзеджану, Н.Г. Зайцева, Е. Ианович

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЯДЕР ОТДАЧИ РЕНИЯ  
В ОБЛУЧЕННЫХ НЕЙТРОНАМИ СОЕДИНЕНИЯХ  
РЕНИЯ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ВОЗМУЩЕННЫХ  
УГЛОВЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ

1970

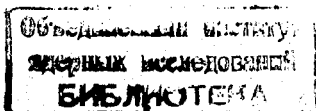
8392/2 49

Т. Бэдице\*, А. Гельберг\*, Р. Ион-Михай\*,  
С. Сэледжану\*, Н.Г. Зайцева, Е. Ианович

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЯДЕР ОТДАЧИ РЕНИЯ  
В ОБЛУЧЕННЫХ НЕЙТРОНАМИ СОЕДИНЕНИЯХ  
РЕНИЯ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ВОЗМУЩЕННЫХ  
УГЛОВЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ

Направлено в журнал "Radiochimica Acta"

\*Институт Атомной физики, Бухарест



До последнего времени изучение химических эффектов, сопровождающих ядерные превращения в твердых телах, проводилось главным образом методами радиохимического анализа <sup>/1/</sup>. Однако эти методы не могут считаться достаточно удовлетворительными для выяснения первичного состояния "горячих" атомов в облученном веществе, т.к. при интерпретации результатов всегда следует учитывать влияние эффектов, которые возникают при обязательном в этих случаях растворении вещества. Более достоверное представление о поведении ядер отдачи можно получить при использовании некоторых физических методов, не требующих химической обработки облученного соединения. В последнее время для изучения химического поведения ядер отдачи стали привлекаться методы измерения угловых корреляций <sup>/2/</sup>, спектроскопии Мессбауэра <sup>/3/</sup>, электронный парамагнитный резонанс <sup>/4/</sup>.

Так, в работе <sup>/2/</sup> была сделана попытка выяснить химическое поведение "горячих" атомов рения в облученных нейтронами соединениях рения, исключив влияние вторичных эффектов и используя для этого измерения возмущенных угловых корреляций.

В работах <sup>/5,6/</sup> мы довольно детально изучали химические формы стабилизации ядер отдачи рения, образующихся при облучении ряда неорганических соединений рения протонами с энергией 660 Мэв, используя радиохимический анализ. Было показано <sup>/5/</sup>, что химическое поведение радиорения не зависит от энергии отдачи, получаемой атомом в различных ядерных реакциях:  $Re (n, \gamma) Re^*$  и  $Re (p, rxn) Re^*$ .

Изучив угловые корреляции при распаде рения в соединениях, облученных нейтронами, можно полагать, что подобные результаты будут наблюдаться и при облучении тех же соединений рения высокоэнергичными протонами. В последнем случае нельзя проводить измерения непосредственно после облучения из-за сложности общего радиоактивного состава облученных кристаллов.

Настоящее сообщение посвящено изучению угловых корреляций при распаде радиоактивного рения в облученных тепловыми нейтронами соединениях рения в зависимости от ряда факторов: химической формы облучаемого соединения, величины потока нейтронов, последующей обработки кристаллов. Полученные результаты служат основой для понимания поведения ядер отдачи в облученных твердых телах.

### Экспериментальная часть

Соединения. В качестве мишеней для облучения использовались соединения  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ,  $\text{NaReO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  с естественным составом изотопов рения. Соли были синтезированы нами и дополнительно перекристаллизованы /5/.

Облучения. Мишени облучались тепловыми нейтронами в реакторе Института атомной физики (Бухарест). Основная часть экспериментов была проведена при интенсивности потока нейтронов  $10^{13}$  л /см<sup>2</sup>.сек и времени облучения 1 час.

Последующая обработка мишеней. Облученные соли служили источниками для измерения угловой гамма-гамма-корреляции при распаде рения как сразу после облучения, так и после обработки облученных кристаллов: растворения, перекристаллизации, термического отжига.

Измерения угловых гамма-гамма-корреляций. При облучении соединений рения тепловыми нейтронами получались изотопы  $^{186}\text{Re}$  ( $T_{1/2} = 90$  час) и  $^{188}\text{Re}$  ( $T_{1/2} = 16,7$  час).

Если облучение проводилось в течение сравнительно короткого времени, то в основном возникал изотоп  $^{188}\text{Re}$ . Для измерения угловых корреляций гамма-лучей, возникающих при  $\beta^-$ -распаде  $^{188}\text{Re}$  (гамма-переходы происходят в  $^{188}\text{Os}$ ), был выбран каскад 931-155 кэв, поскольку интенсивность этих гамма-лучей достаточно велика, каскад имеет место между уровнями  $0^+(E2) 2^+(E2) 0^+$  и анизотропия должна быть большой, период полураспада промежуточного уровня мал  $T_{1/2} = (0,71 \pm 0,03) \cdot 10^{-9}$  сек, но все же достаточен для возмущения угловых корреляций.

Измерения производились с помощью автоматической установки, на которой регистрировались совпадения сцинтилляционными детекторами  $\text{NaJ(Tl)}$  (76 x 76 мм) при углах 90, 135 и 180°. Фотоики гамма-переходов 155 и 932 кэв хорошо разрешались в спектре суммарных совпадений (рис. 1). Случайные совпадения были измерены и вычтены, а экспериментальные коэффициенты угловой корреляции ( $A_2$  и  $A_4$ ) были скорректированы на конечный телесный угол.

Известно, что функция угловой корреляции определяется выражением

$$W(\theta) = 1 + A_2 \text{эксп.} P_2(\cos \theta) + A_4 P_4(\cos \theta),$$

где  $P_2$ ,  $P_4$  - полиномы Лежандра,

$\theta$  - угол между направлениями вылета гамма-квантов каскада.

Экспериментальные значения коэффициентов угловой корреляции  $A_2 \text{эксп.}$  и  $A_4 \text{эксп.}$  связаны с теоретическими значениями  $A_2$  и  $A_4$  соотношениями:  $A_2 \text{эксп.} = G_2 A_2$  и  $A_4 \text{эксп.} = G_4 A_4$ , где  $G_2$  и  $G_4$  - так называемые коэффициенты затухания угловой корреляции. Теоретические значения  $A_2$  и  $A_4$  точно известны, т.к. оба перехода являются чистыми E2-переходами, что позволило нам вычислить  $G_2$  и  $G_4$ .

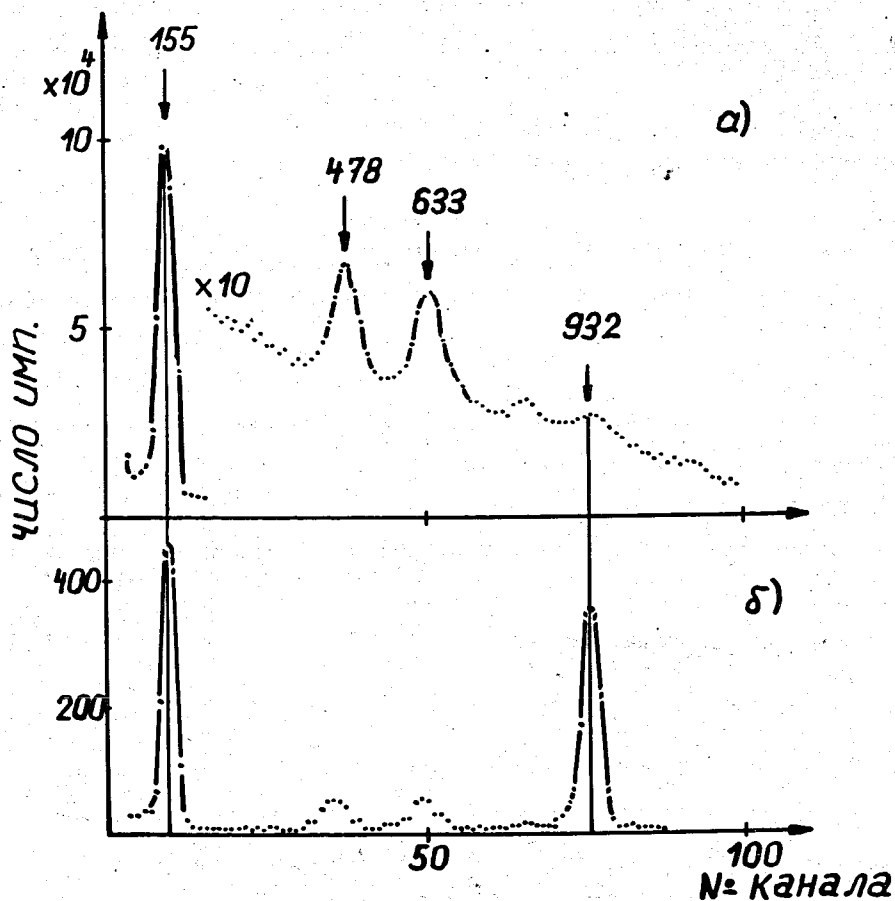


Рис. 1. Спектр гамма-лучей, возникающих при распаде  $^{188}\text{Re}$  :  
 а) одиночный спектр, б) спектр гамма-гамма-совпадений  
 с суммарным пиком 1087 кэВ.

## Результаты эксперимента

### Влияние химического состава облучаемых соединений

В таблице 1 приведены результаты измерения угловых корреляций при распаде  $^{188}\text{Re}$  в кристаллах  $\text{NaReO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  и  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$ .

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные коэффициенты угловых корреляций и коэффициенты затухания каскада 933-155 кэВ в  $^{188}\text{Os}$  в кристаллических соединениях рения ( $\phi' = 10^{13}$  н/см<sup>2</sup>сек, время облучения 1 час)

Соединение	$G_2 A_2$	$G_4 A_4$	$G_2$	$G_2$	R % /5/	
					п,у	р,р хп
$\text{NaReO}_4$	$0,246 \pm 0,036$	$0,716 \pm 0,033$	$0,689 \pm 0,101$	$0,624 \pm 0,029$	100	96,4
$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	$0,367 \pm 0,019$	$0,648 \pm 0,028$	$1,028 \pm 0,053$	$0,567 \pm 0,027$	-	66,8
$\text{K}_2\text{ReCl}_6$	$0,277 \pm 0,038$	$0,827 \pm 0,043$	$0,776 \pm 0,106$	$0,721 \pm 0,037$	60-70	68,7
Теория	$A_2 = 0,357$	$A_4 = 1,147$	1	1		

Видно, что значения  $G_2$  и  $G_4$  отличаются от 1 и для каждого соединения они различны.

В таблице приведены также значения R -содержания радиорения в валентной форме, соответствующей валентности рения в облучаемом соединении и называемого удерживанием /9/. Эта величина определялась радиохимическим методом /5/.

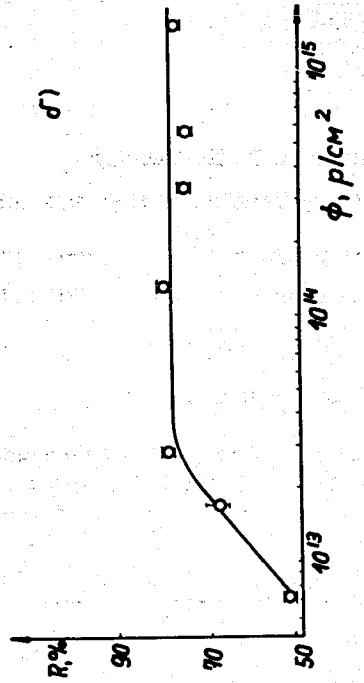
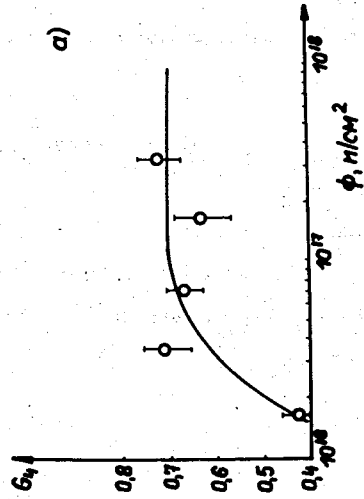


Рис. 2. Изменение коэффициента затухания угловой корреляции ( $G_4$ ) и величины удерживания ( $R$ ) в кристаллах  $K_2ReCl_6$  в зависимости от величины потока нейтронов (а) и протонов (б), соответственно.

### Влияние величины потока нейтронов

Влияние дозы, полученной кристаллами  $K_2ReCl_6$  при облучении, на величину угловой корреляции представлено на рис. 2 изменением  $G_4$ . Следует заметить, что  $G_4$  определяется более точно чем  $G_2$  вследствие большого значения  $A_4$ . Поэтому  $G_4$  является более удобным параметром для сравнения результатов.

На рис. 2(а) видно, что  $G_4$ , увеличиваясь с ростом потока нейтронов, достигает при  $\phi = 3,5 \cdot 10^{16} \text{ n/cm}^2$  значения, которое остается затем практически постоянным в исследуемом диапазоне  $\phi$ . Аналогичный ход кривой был получен и для  $R$  (рис. 2б), которое стремится к 100% с увеличением потока протонов.

### Влияние последующей обработки кристаллов

#### Растворение, перекристаллизация

Результаты, полученные при измерении угловых корреляций для растворов облученных солей и для вновь выкристаллизованных солей приведены в таблице 2.



Т а б л и ц а 2

Экспериментальные коэффициенты и коэффициенты затухания угловых корреляций  $^{188}\text{Re}$  в зависимости от обработки облученных кристаллов ( $\phi' = 10^{13}$  н /см<sup>2</sup>.сек, время облучения 1 час)

Соединение	Условия обработки	$G_2 A_2$	$G_4 A_4$	$G_2$	$G_4$
$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	-	$0,367 \pm 0,019$	$0,648 \pm 0,028$	$1,028 \pm 0,053$	$0,567 \pm 0,027$
	растворение в $\text{HCl} + \text{HNO}_3$	$0,362 \pm 0,110$	$1,130 \pm 0,092$	$1,014 \pm 0,308$	$0,985 \pm 0,080$
	перекристаллизация	$0,327 \pm 0,063$	$0,792 \pm 0,066$	$0,916 \pm 0,176$	$0,693 \pm 0,058$
$\text{K}_2\text{ReCl}_6$	-	$0,277 \pm 0,038$	$0,827 \pm 0,043$	$0,776 \pm 0,106$	$0,721 \pm 0,037$
	растворение в 4 М $\text{HCl}$	$0,380 \pm 0,040$	$0,854 \pm 0,064$	$1,064 \pm 0,112$	$0,745 \pm 0,056$
	перекристаллизация из 4 М $\text{HCl}$	$0,351 \pm 0,012$	$0,702 \pm 0,023$	$0,983 \pm 0,034$	$0,612 \pm 0,020$

Из таблицы видно, что для  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  последующее растворение облученных кристаллов довольно заметно влияет на возмущение угловой корреляции, почти восстанавливая ее до невозмущенной, а последующая перекристаллизация вновь увеличивает возмущение.

Для  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$   $G_4$  меняется значительно слабее в зависимости от последующей обработки.

### Термический отжиг

На рис. 3,4,5 представлено изменение  $G_4$  при термическом отжиге облученных кристаллов  $\text{NaReO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  и  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$ , соответственно, и также показано изменение  $R$  при отжиге этих кристаллов, облученных высокоэнергичными протонами<sup>/6/</sup>. Для всех солей рения наблюдается изменение  $G_4$  в зависимости от времени отжига. Оно происходит, в основном, в течение первых часов, а затем с увеличением времени отжига  $G_4$  принимает более или менее постоянное значение.

Интересно отметить аналогию, наблюдаемую в изменении  $G_4$  и  $R$  для кристаллов  $\text{NaReO}_4$  - на обеих кривых имеется минимум. Что касается изменения  $G_4$  и  $R$  для солей  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  и  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$ , то имеется некоторое отличие в ходе соответствующих кривых. Однако для  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$   $G_4$  не определялось при времени отжига меньше 30 минут в отличие от  $R$ . Для  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$   $G_4$  при отжиге меняется незначительно по сравнению с неотожженным образцом, а  $R$  меняется сильно уже при коротком времени отжига, оставаясь затем с увеличением времени отжига практически постоянным.

На рис. 6(а) показано изменение  $G_4$  для кристаллов  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  в зависимости от температуры при одном и том же времени отжига. С увеличением температуры до  $200^\circ\text{C}$   $G_4$  стремится к 1, а затем с ростом температуры до  $300^\circ\text{C}$  остается постоянным. Величина  $R$  имеет такую же зависимость (рис. 6б).

### Обсуждение результатов

Рассматривая полученные результаты, можно сделать заключение о том, какое влияние оказывают на изменение величины коэффициентов затухания угловой корреляции химический состав облучаемой соли, условия облучения и последующей обработки кристаллов.

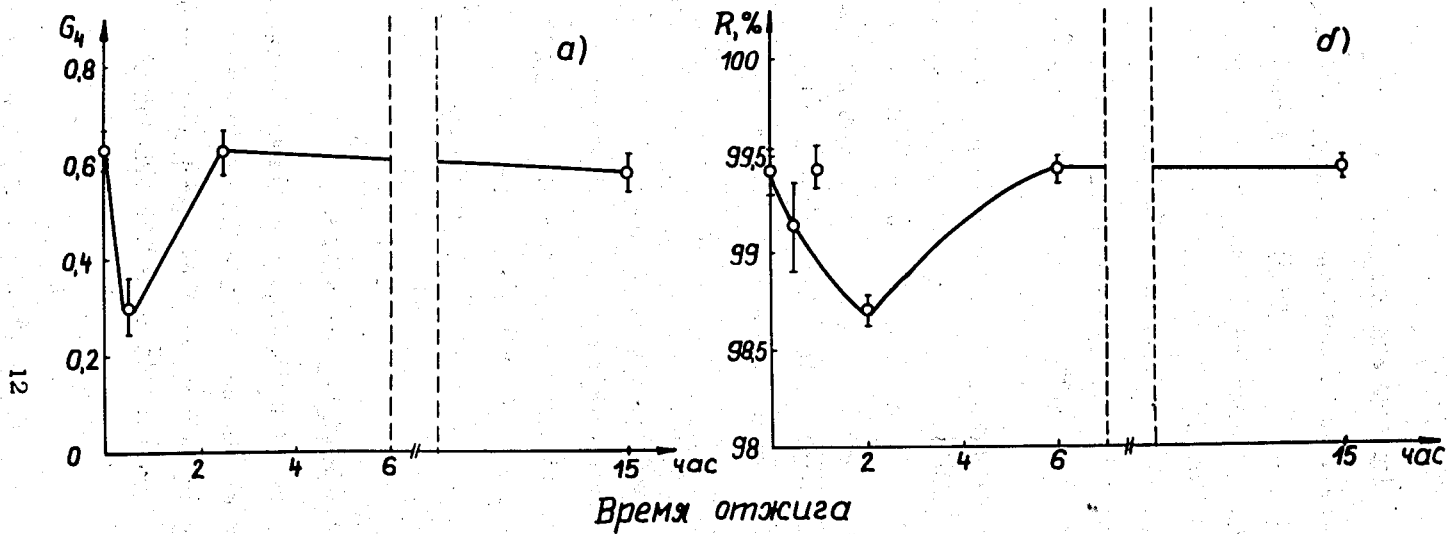


Рис. 3 . Изотермический отжиг облученных кристаллов  $\text{NaReO}_4$ ,  $t = 300^\circ\text{C}$ .

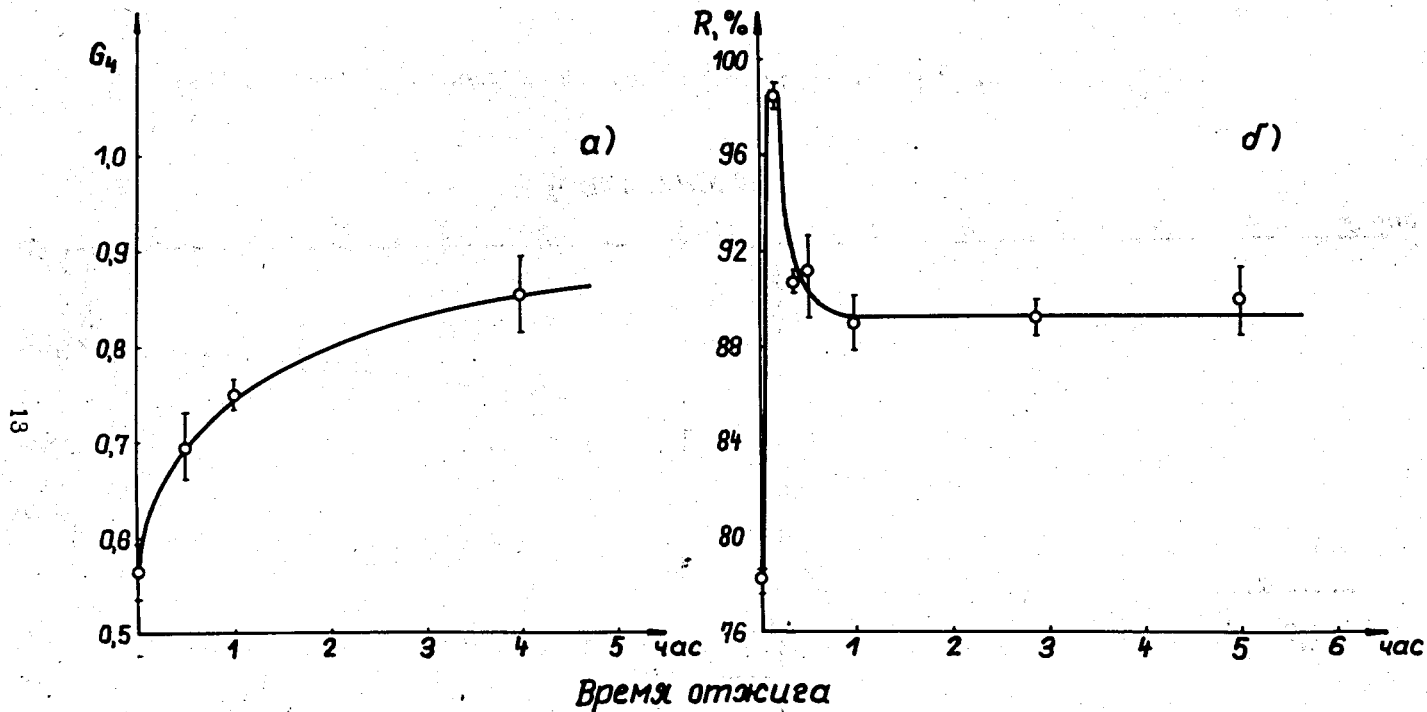


Рис. 4. Изотермический отжиг облученных кристаллов  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ,  $t = 100^\circ\text{C}$ .

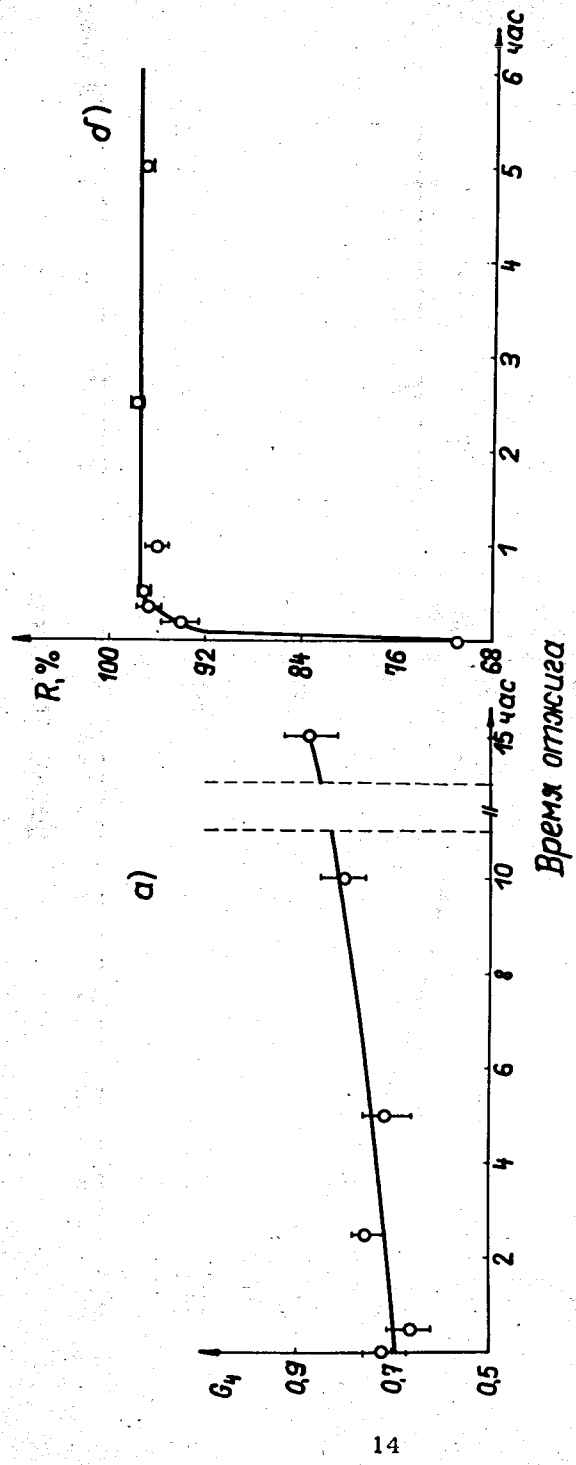


Рис. 5. Изотермический отжиг облученных кристаллов  $K_2ReCl_6$ ,  $t = 300^\circ C$ .

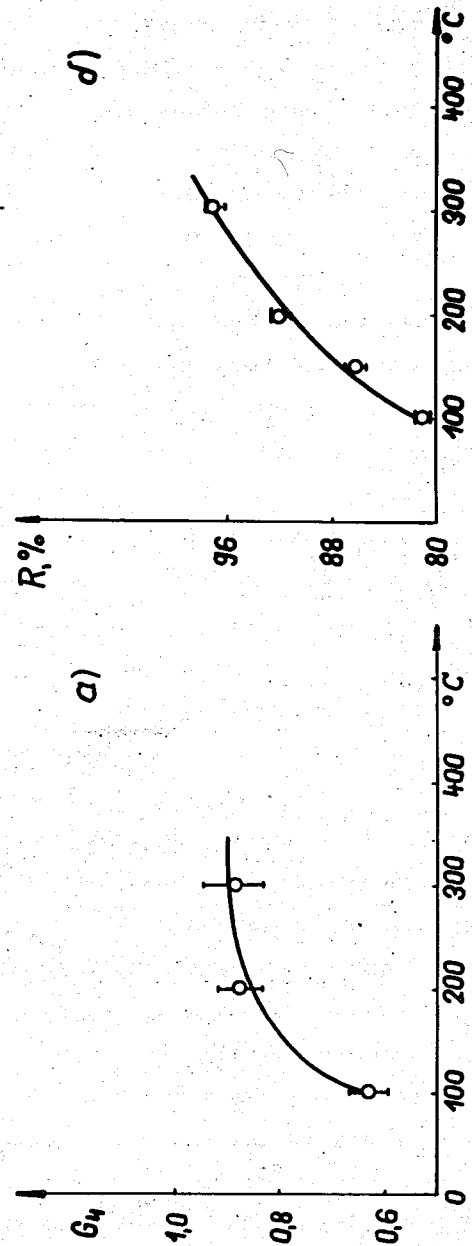


Рис. 6. Влияние температуры отжига на изменение величин  $G_4$  и  $R_1$  в облученных кристаллах  $K_2ReCl_6$ , время отжига 15 час.

Возмущение угловой корреляции определяется факторами  $G_2$  и  $G_4$ , зависящими от взаимодействия радиоактивного ядра с внеядерными электрическими или магнитными полями и отличающимися от  $G_2 = G_4 = 1$  для невозмущенной угловой корреляции.

В принципе возмущение может вызываться электрическим квадрупольным или магнитным дипольным взаимодействиями, и эти взаимодействия могут быть как стационарными, так и зависящими от времени. Каждый тип возмущения характеризуется типичной зависимостью  $G_2$  от  $G_4$  (рис. 7). Полученные нами данные так же, как и результаты других авторов, явно указывают на магнитную природу возмущения. К сожалению, как видно на рис. 7, стационарное взаимодействие мало отличается от нестационарного. С другой стороны, изучаемые соединения не являются магнитоупорядоченными, и, следовательно, мы имеем дело с магнитным, зависящим от времени, возмущением.

Как было указано выше, гамма-переходы происходят в  $^{188}\text{Os}$ ; можно считать, что за время, равное почти 1 нсек, электронные оболочки осмия уже равновесны. Из возможных валентных состояний осмия ( $\text{Os}^{3+}$ ,  $\text{Os}^{4+}$ ,  $\text{Os}^{6+}$ ,  $\text{Os}^{8+}$ ) первые три имеют значения электронного спина, отличные от нуля, они равны 5/2, 2 и 1, соответственно. По-видимому, следует считать, что возмущение угловой корреляции вызывается релаксацией электронного спина. Наличие дефектов в кристаллической решетке приводит к понижению симметрии электронных волновых функций, что может вызвать усиление возмущения.

Как видно из табл. 1, для всех солей рения ( $\text{NaReO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$ ) в различной степени наблюдается возмущение угловой корреляции. Это говорит о том, что возникающие при облучении нарушения кристаллической решетки имеют различный характер, зависящий от химического состава соли, определяющего, в свою очередь, разный характер внеядерных полей. Как видно, наибольшее отклонение  $G_4$  от 1 наблюдается для  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . Из исследованных нами соединений

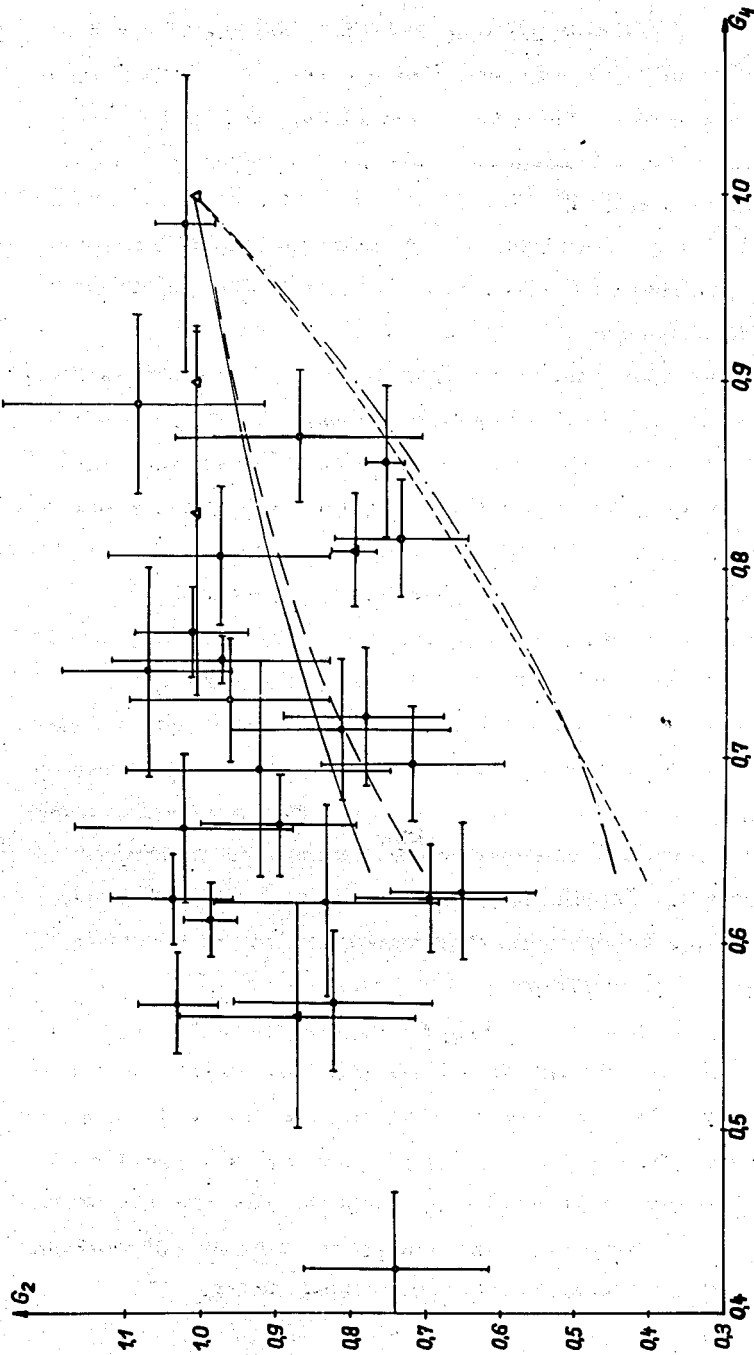


Рис. 7. Зависимость  $G_2$  от  $G_4$ . Теоретические кривые для различных типов взаимодействия: — магнитное, зависящее от времени; — магнитное статистическое; — — — квадрупольное, зависящее от времени; — — — квадрупольное статистическое (аксиально-симметричное поле). Экспериментальные результаты настоящей работы ( $\phi$ ) и работы [8] ( $\Delta$ ).

рения соль  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , как содержащая ион  $\text{NH}_4^+$ , подвергается наибольшему радиолитическому воздействию облучения <sup>/10/</sup>, приводящему к образованию разнообразных фрагментов радиорения и тем самым - к более сильному изменению внеядерных полей по сравнению с  $\text{NaReO}_4$ . Различие наблюдалось и для R.

Многочисленными исследованиями <sup>/11/</sup> было показано, какое большее влияние на поведение ядер отдачи в твердых телах оказывает последующая после облучения обработка.

Так, растворение облученных кристаллов изменяет не только агрегатное состояние вещества, но и приводит к химическому взаимодействию радиоактивных атомов и фрагментов с молекулами растворителя. Растворение облученных кристаллов обычно вызывает частичное ослабление возмущения угловой корреляции вследствие малого значения времени корреляции в жидкости. Такой эффект наблюдался, например, для  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  (табл.2), и он может быть вызван изменением химического состава радиоактивных фрагментов в процессе растворения.

Большой интерес представляют обычно исследования термического отжига облученных кристаллов, поскольку при нагревании уменьшается число дефектов, возникающих при облучении, и при этом решетка приобретает более стабильную и симметричную структуру, что приводит к ослаблению возмущения. Результаты, полученные нами для  $G_4$  и R при отжиге облученных кристаллов, характеризуют изменения, происходящие с дефектами в твердом теле.

Изотермы отжига  $\text{NaReO}_4$  показывают конкурирующие процессы восстановления - окисления и мы высказали предположение <sup>/6/</sup>, что эти реакции могут происходить как в твердом теле, так и при растворении. Однако проследив за изменением  $G_4$  при отжиге кристаллов, можно считать, что реакции протекают в твердом теле при взаимодействии атомов отдачи с дефектами и при перераспределении положительных и отрицательных вакансий в отжигаемых кристаллах.



При отжиге кристаллов  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  и  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  значение  $G_4$  плавно стремится к 1, причем для  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  это увеличение очень незначительно, не говоря о том, что состояние дефектов в твердом теле уже как-то стабилизировано. Изменение же  $R$  может определяться реакциями, происходящими при растворении отожженных кристаллов.

Другое объяснение тому, что изменение  $R$  более сильно, чем изменение  $G_4$ , можно дать, исходя из того, что при облучении  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  нейтронами происходит одновременный радиационный отжиг кристаллов за счет гамма-лучей, имеющихся в реакторе, так что последующий термический отжиг уже не вызывает значительных изменений в твердом теле.

#### В ы в о д ы

1. Методом измерения возмущенных угловых корреляций при распаде  $^{188}\text{Re}$  изучалось поведение ядер отдачи рения в облученных нейтронами неорганических соединениях рения.
2. Показано, что величина экспериментальных коэффициентов угловых корреляций и коэффициентов затухания зависит от химической формы облучаемого соединения, интенсивности потока нейтронов, условий последующей обработки облученных кристаллов.
3. Сравнение результатов измерения возмущенных угловых корреляций ( $G_2$  и  $G_4$ ) и величины удерживания ( $R$ ) позволяет обсуждать механизм поведения ядер отдачи  $\text{Re}$  в некоторых облученных кристаллических соединениях рения.

#### Л и т е р а т у р а

1. А.Н. Мурин, Р.В. Богданов, С.М. Томилин. Успехи химии 33, 619 1964.

2. J. Sato, Y. Yokoyama and T. Yamazaki. *Radiochim. Acta.*, 5, 115 (1966).
3. А.Н. Несмеянов, А.М. Бабешкин, Н.П. Косев, А.А. Беккер, В.А. Лебедев. *Chem. Effects Nucl. Transf.*, 2, 419 IAEA Vienna (1965).
4. J. Fenger and S.O. Nielsen., *Chem. Effects Nucl. Transf.*, 2, 93, IAEA Vienna (1965).
5. E. Ianovici and N. Zaitseva. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 3309 (1969).
6. E. Ianovici and N. Zaitseva. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2669 (1969).
7. Т. Бэдице, Н.Г. Зайцева, В.А. Морозов, Т.М. Муминов, С. Сэледжэану. Препринт ОИЯИ 6-4350, Дубна, 1969.
8. E. Karlson, C.-L. Lerjefors and E. Matthias. *Nucl. Phys.*, 25 385 (1961).
9. W.F. Libby, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1930 (1940).
10. N. Getoff, *Chem. Effects Nucl. Transf.*, 2, 279 IAEA Vienna (1965).
11. G. Harbottle. *Ann. Nucl. Sci.*, 15, 89 (1965).

Рукопись поступила в издательский отдел

9 мая 1970 года.