

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

5490
: 82

P12-82-596

15/11-82

Н.Г.Зайцева, О.Константинеску, Р.Георгеску,¹
М.Константинеску, Б.Амов,² К.Колев,² Ю.В.Юшкевич

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР
ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО И ИМПЛАНТИРОВАННОГО
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМАТА БАРИЯ

Направлено на 5-й Тиханьский симпозиум
по радиационной химии, 19-24 сентября 1982 г.,
Шиофок, Балатон, Венгрия.

¹ Центральный институт физики, Бухарест.

² Институт ядерных исследований и ядерной
энергетики, София.

1982

Имеющиеся литературные данные показывают, что такие соединения, как хроматы металлов, представляют большой интерес для изучения химических эффектов ядерных превращений^{1/}, поскольку хром имеет несколько устойчивых валентных состояний, в которых он может стабилизироваться после облучения, а хроматы отличаются радиационной стабильностью.

В изучении поведения атомов отдачи в твердых телах все большее распространение получают современные неdestructивные физические методы^{2/}, позволяющие исключить вторичные эффекты от растворения. Конечно, эти методы не являются универсальными в химии горячих атомов, но один из них /или несколько/ может оказаться полезным и вместе с радиохимическим анализом дать ценные сведения о поведении атомов отдачи.

Для исследования облученных соединений, содержащих оксианионы хрома, среди других используется метод спектроскопии электронного парамагнитного резонанса /ЭПР/, с помощью которого было показано образование различных радикалов хрома в облученных кристаллах K_2CrO_4 ^{3-5/}, $(NH_4)_2CrO_4$ ^{6/}, $KCrO_3Cl$ ^{7/}, $K_2Cr_2O_7$ ^{8-10/}. Эти работы интересно расширить, включив в них хроматы других, в частности, щелочноземельных металлов. В настоящей работе сообщаются полученные методом ЭПР результаты исследования образования радикалов хрома в кристаллах $BaCrO_4$, облученных гамма-лучами и имплантированных различными ионами, т.е. в кристаллах с различной биографией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мишени. Для приготовления мишеней использовался порошок $BaCrO_4$ /"РЕАХИМ" и $BaCrO_4$, полученный при осаждении из раствора K_2CrO_4 различными солями бария: $BaCl_2$, $Ba(COONH_3)_2$, BaI_2 , $Ba(NO_3)_2$, $Ba(SCN)_2$. Мишени для облучения готовились прессованием таблеток или напылением слоя порошка / ≥ 2 мг/см²/ на алюминиевую подложку.

Облучение. Мишени облучались γ -лучами от ^{60}Co -источника /5,92·10⁵ ГВк/ типа GAMMACELL при комнатной температуре и при 77К. Поглощенная доза менялась в пределах 0,1÷2 МГр.

Имплантация ионов в кристаллические образцы $BaCrO_4$ проводилась на масс-сепараторе Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ и на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-4 /София/. Условия имплантации приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика ионных пучков, использованных для имплантации поликристаллических образцов $BaCrO_4$

Ион	E, кэВ	D, ион/см ²
$^{52}Cr^+$	20	$10^{17} - 10^{18}$
$^{159}Tb^+$	28	$10^{16} - 10^{17}$
$^{175}TbO^+$	45	$10^{16} - 10^{17}$
$^{174}Yb^+$	28	$10^{15} - 10^{16}$
	14	$10^{15} - 10^{16}$
$^{55}Mn^+$	20	10^{17}
$^{32}S^+$	20	10^{17}
$^{40}O^+$	20	10^{17}

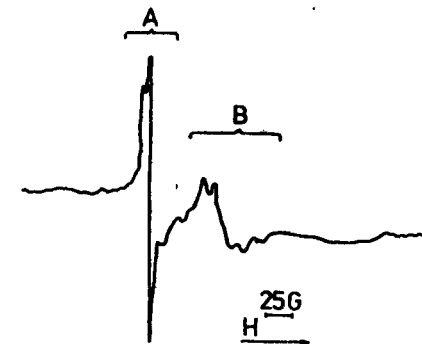


Рис. 1. Пример спектра ЭПР поликристаллического $BaCrO_4$, облученного гамма-лучами с дозой 1,9 МГр при комнатной температуре.

Измерение ЭПР спектров. Спектры облученных поликристаллических образцов $BaCrO_4$ снимались с помощью ЭПР спектрометра, работающего в X-диапазоне при частоте модуляции магнитного поля 100 кГц. ЭПР спектры γ -облученных образцов измерялись при комнатной температуре и 77 К, имплантированных образцов - только при комнатной температуре. Значения g-факторов, характеризующих спектры, определялись относительно стандарта Mn^{2+} в $Ca(OH)_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гамма-облученные образцы $BaCrO_4$. Для γ -облученных поликристаллических образцов $BaCrO_4$ были получены довольно сложные спектры, в которых можно различить группу линий А в области низкого поля и группу линий В в области высокого поля /рис. 1/. Для каждой группы линий были определены значения g-факторов по Кнейбюлю^{11/} /табл. 2/.

Парамагнитные центры А /ПМЦ А/ наблюдались в образцах, облученных γ -квантами при комнатной температуре и при 77 К, при всех значениях поглощенной дозы. Их можно приписать возникновению ион-радикалов CrO_4^- по следующим соображениям:

1/ Полученное более высокое значение $g=2,0124$ по сравнению с g свободного электрона /2,0023/ характерно для "дырочного" центра, каким можно считать ион-радикал CrO_4^- .

2/ Значения g-факторов для ПМЦ А получились близкими к значениям g-фактора для CrO_4^- радикалов в облученных кристаллах K_2CrO_4 ^{3/}.

Таблица 2

Значения g-факторов парамагнитных центров хрома в облученном поликристаллическом BaCrO_4

Центр	Спектральные параметры	Радикал
A	$g_1 = 2,0176 \pm 0,0005$ $g_2 = 2,0129 \pm 0,0005$ $g_3 = 2,0066 \pm 0,0005$ $g_{av} = 2,0124$	CrO_4^-
B	$g_1 = 1,9821 \pm 0,0005$ $g_2 = 1,9744 \pm 0,0005$ $g_3 = 1,9370 \pm 0,0005$ $g_{av} = 1,9645$ $g_1 = 1,9763 \pm 0,0005$ $g_2 = 1,9603 \pm 0,0005$ $g_3 = 1,9580 \pm 0,0005$ $g_{av} = 1,9649$	CrO_3^-
C	$g_1 = 2,0165 \pm 0,0005$ $g_2 = 2,0025 \pm 0,0005$ $g_3 = 1,9880 \pm 0,0005$ $g_{av} = 2,0025$	CrO_2^-

3/ Отсутствие в спектрах сверхтонкой структуры от ^{53}Cr $I = 3/2$, изотопное содержание 9% говорит о том, что если сверхтонкое расщепление и есть, то оно меньше ширины линии $\Delta \sim 18 \text{ Гс}$; то же самое было получено для облученного K_2CrO_4 . По схеме молекулярных орбиталей $^{12/}$, дающей удовлетворительное описание энергетических уровней для тетраоксанионов переходных металлов, это означает, что неспаренный электрон занимает молекулярную орбиталь, которая имеет заметный вклад от кислорода. Тогда можно полагать, что анион-радикал CrO_4^- возникает при испускании электрона из несвязанной орбитали CrO_4^{2-} иона.

4/ Термическое поведение ПМЦ А, показывающее его относительно невысокую стабильность при нагревании /он пропадает при 90°C / и подобное наблюдаемому для CrO_4^- радикала в K_2CrO_4 , соответствует поведению такого типа радикала, который может легко захватывать электрон и превращаться в ион: $\text{CrO}_4^- + e^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$.

Линии группы В /рис. 1/ были обнаружены в ЭПР спектрах кристаллов BaCrO_4 при облучении их γ -лучами с высокой дозой $\geq 1 \text{ МГр}$. Анализ этой части спектров для образцов, облученных различными дозами и в ряде случаев подвергнутых затем нагреванию, показал, что для ПМЦ В получаются две группы линий с близкими значениями g-факторов /табл. 2/. Несмотря на то, что некоторые образцы облучались длительное время, мы не смогли хорошо определить сверхтонкую структуру от ^{53}Cr . Наблюдалось только сверхтонкое расщепление $\sim 11 \text{ Гс}$ и $\sim 6 \text{ Гс}$, соответствующее параметрам g_1 и g_2 /табл. 2/. Для g_3 такое определение сделать было трудно.

Экспериментальные значения g-факторов позволяют говорить о присутствии в облученных кристаллах ПМЦ с Cr(V) . Среди оксианионрадикалов Cr(V) возможны CrO_3^- и CrO_4^{3-} , которые могут получаться из CrO_4^{2-} иона при захвате электрона или потере кислорода, соответственно. Существование радикалов CrO_3^- в облученном BaCrO_4 в наших экспериментальных условиях менее вероятно, поскольку они стабильны только при низкой температуре $^{8,4,13-15/}$, а ПМЦ В, как показали результаты эксперимента, стабильны до 200°C . Кроме того, значения g-факторов отличались от приведенных в литературе для CrO_4^{3-} . Таким образом, исходя из значений g-факторов и сверхтонкого расщепления, близких к известным для CrO_3^- радикалов $^{3,5,7,10/}$, а также учитывая термическую стабильность ПМЦ В, их можно интерпретировать как CrO_3^- радикалы. Появление двух групп линий с близкими параметрами /табл. 2/ говорит об их принадлежности к одному и тому же типу центров, но возникших в различном окружении.

В образцах, облученных при высокой дозе, после нагрева выше 100°C , когда сигнал CrO_4^- заметно ослабевает, можно наблюдать слабый сигнал С /рис. 2/, значения g-факторов которого приведены в табл. 2. Принимая во внимание их значения, близкие по величине для CrO_2^- , симметрию линии С, а также термическую стабильность этого сигнала, его можно приписать CrO_2^- радикалу.

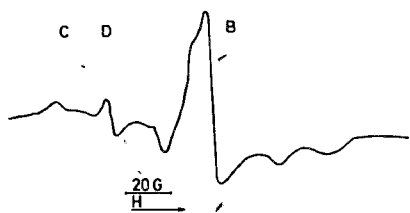


Рис. 2. Спектр ЭПР поликристаллического BaCrO_4 , облученного гамма-лучами с дозой 1,9 МГр и отожженного при 150°C .

Таблица 3

Интенсивность ЭПР сигнала ПМЦ А в гамма-облученных поликристаллических образцах BaCrO_4 в зависимости от условий их получения

Реагенты	Интенсивность сигнала /отн. единицы/		
	стехиометрическое отношение	избыток бария	избыток хромата калия
$\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-BaCl}_2$	11893	1330	79
$\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-Ba}(\text{COOCH}_3)_2$	10334	419	53
$\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-BaI}_2$	2802	100	112
$\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$	1415	122	155
$\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-Ba}(\text{SCN})_2$	476	-	88

В табл. 3 приведены результаты, показывающие зависимость интенсивности сигнала ПМЦ А от условий приготовления кристаллов BaCrO_4 . Можно предположить, что на образование ПМЦ, возникающих в кристаллах при облучении, влияют примеси, которые захватываются BaCrO_4 в процессе осаждения и кристаллизации. С ними радикалы вступают во взаимодействие, в результате чего конечные продукты получаются в разных пропорциях. Влияние условий приготовления кристаллов на образование ПМЦ наблюдалось и в других работах, например, при облучении сульфатов бария и стронция^{18/}. Однако для объяснения более полной картины такого эффекта необ-

ходимы исследования с контролируемыми количествами примесей донорного или акцепторного характера.

Следует отметить, что ЭПР спектры образцов, облученных сразу после их приготовления /имеется в виду осаждение и кристаллизация/ и после некоторого периода старения, были практически одинаковыми.

Механизм образования ПМЦ в облученных γ -лучами кристаллах BaCrO_4 можно предложить, рассматривая первичный процесс ионизации и возбуждения с последующим разрывом связей в молекуле. Первичный процесс сопровождается испусканием электронов из хромат-иона, приводящим к образованию CrO_4^- радикала. Вылетевший электрон может в свою очередь захватиться CrO_4^{2-} ионом с образованием $\text{CrO}_4^{\cdot-}$ радикала, неустойчивого при температуре облучения. Разрушаясь, он превращается в CrO_3^- или CrO_2^- радикалы. В отсутствие примесей в кристаллах вторичный электрон может захватиться CrO_4^- радикалом, что приведет к возникновению $(\text{CrO}_4^{\cdot-})^*$ возбужденного состояния, а затем - к образованию наблюдаемых радикалов. При наличии примесных включений могут происходить конкурирующие процессы захвата электрона молекулой BaCrO_4 и примесями, определяющие в итоге характер и количество образующихся радикалов /табл. 3/.

Имплантированные образцы BaCrO_4 . ЭПР спектры поликристаллических образцов BaCrO_4 , имплантированных различными ионами /табл. 1/ при комнатной температуре, отличались от спектров γ -облученных образцов значительно меньшей интенсивностью сигнала и тем, что в спектре наблюдались только линии группы В. Спектры имели одинаковый вид независимо от энергии имплантированного иона и его типа. Для образцов BaCrO_4 , имплантированных иными, чем $^{52}\text{Cr}^+$, ионами, не замечено появления сигналов от ПМЦ этих ионов, что указывает тем самым на стабилизацию их после имплантации в непарамагнитной форме. В случае же ионов $^{52}\text{Cr}^+$ можно полагать, что они стабилизировались в той же форме, что и хром матрицы кристалла.

Влияние интенсивности ионного потока на образование ПМЦ показано на рис. 3, из которого видно, что с увеличением интегрального потока ионов число ПМЦ возрастает до определенной величины, которая при потоке более 10^{18} ионов/ cm^2 остается практически постоянной.

Анализ ЭПР спектров имплантированных образцов BaCrO_4 позволил сделать заключение об образовании CrO_3^- радикалов /значение g-фактора было близко g-фактору этого радикала/. В спектре были видны три группы линий с близкими g-факторами, что указывало на образование одного и того же типа ПМЦ, но в различном окружении.

О существовании радикалов CrO_2^- нельзя было сделать определенного заключения из-за малой интенсивности соответствующего сигнала. В спектре также не были видны линии группы А, что говорило об отсутствии радикала CrO_4^- . Однако оказалось, что если им-

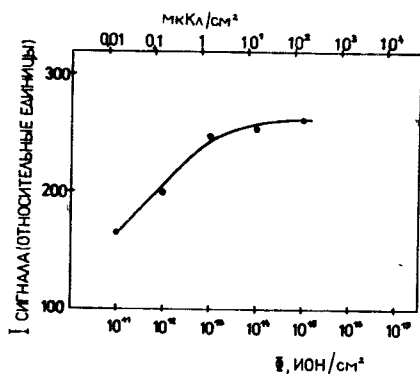


Рис. 3. Зависимость интенсивности ЭПР сигнала ПМЦ В в имплантированном BaCrO_4 от интегрального потока ионов $^{52}\text{Cr}^+ / E = 20 \text{ кэВ/}$.

имплантированный образец облучить γ -квантами, то в ЭПР спектре такого образца появлялись линии, относящиеся к радикалу CrO_4^- . Отсутствие CrO_4^- радикалов в имплантированных образцах можно объяснить их высокой чувствительностью к различным условиям экс-

перимента /температура, биография кристаллов и т.д./.

Относительно поведения радикалов в имплантированных кристаллах BaCrO_4 можно сделать ряд предположений:

1/ При взаимодействии пучка ионов с кристаллами происходит смещение атомов в кристаллической решетке, приводящее к разрыву химических связей в молекуле хромата и образованию CrO_3^- радикалов.

2/ Под действием пучка ионов в образцах развивается высокая локальная температура, при которой термически неустойчивые радикалы CrO_4^- гибнут.

3/ В треках имплантированных ионов могут возникать радикалы с относительно высокой концентрацией, которые затем в результате вторичных процессов могут превращаться и в парамагнитные продукты.

4/ Все эти явления проявляются тем больше, чем больше интенсивность потока ионов, но до определенной величины $10^{-10} / 10^{18}$ ионов/см²/.

О механизме поведения самих имплантированных в кристаллы ионов есть ограниченное число данных, полученных, главным образом, радиохимическим методом. Сравнение поведения ионов $^{51}\text{Cr}^+$, имплантированных в хроматы, и атомов отдачи ^{51}Cr в хроматах, облученных нейтронами, показало, что в обоих случаях большая часть ^{51}Cr стабилизировалась в форме хромата /17/. Это привело авторов к выводу, что с помощью метода имплантации можно моделировать поведение атомов отдачи в твердом теле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ЭПР спектры гамма-облученных и имплантированных ионами кристаллических образцов BaCrO_4 показали образование в них различных хром-содержащих радикалов. В γ -облученных кристаллах были обнаружены радикалы типа CrO_4^- , CrO_3^- и CrO_2^- с различной концентрацией и характером поведения в зависимости от температуры и дозы

радиации. В образцах BaCrO_4 , имплантированных различными ионами, были определены лишь радикалы CrO_3^- , однако при последующем γ -облучении отмечалось образование и радикалов CrO_4^- .

Механизм образования радикалов в γ -облученных кристаллах BaCrO_4 и их поведение при различных условиях эксперимента рассматриваются на основе протекания процессов, которые можно представить следующей схемой: ионизация и возбуждение \rightarrow разрыв связей в молекуле \rightarrow перенос электронов \rightarrow образование радикалов и их реакции.

В имплантированных кристаллах процессы можно представить как смещение атомов в решетке кристалла и возникновение радиационных дефектов \rightarrow разрыв химических связей в молекуле и образование радикалов \rightarrow взаимодействие их с дефектами кристаллической решетки /вакансиями, междузлиями, примесными атомами/ и между собой.

Таким образом, полученные методом ЭПР результаты описывают состояние продуктов в твердом теле после облучения, в данном случае после облучения поликристаллов BaCrO_4 γ -квантами или имплантации их различными ионами. Эта информация весьма полезна, поскольку она может послужить как для описания реакций этих продуктов с растворителем, так и для выбора метода последующего радиохимического анализа их состояния после растворения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Newton G.W.A. Radiochemistry, Spec. Period. Reports, v.1, 1972, p.18.
2. Adloff J.P. Hot Atom Chemistry Status Report, Proceed. Panel, IAEA, Vienna, 1975, p.61.
3. Lister D.H., Symons M.C.R. J.Chem.Soc. A., 1970, p.782.
4. Debuyst R., Apers D.J., Capron P.C. J.Inorg.Nucl.Chem., 34, 1974, p.1541.
5. Debuyst R., Ladrière J., Apers D.J. J.Inorg.Nucl.Chem., 34, 1972, p.3607.
6. Constantinescu O., Pascaru J., Constantinescu M. Rev.Roum. Phys., 13, 1968, p.607.
7. Debuyst R. et al. J.Inorg.Nucl.Chem., 34, 1972, p.2705.
8. Krishnamurty M.V. J.Phys.Chem.Solids, 35, 1974, p.606.
9. Alybakov A.A., Gubaidulin Z.H., Gubanova V.A. Krist. und Technik, 9, 1974, p.51.
10. Alybakov A.A., Gubanova V.A., Tojchiev N. Krist. und Technik, 13, 1978, p.1399.
11. Kneubühl F.K. J.Chem.Phys. 33, 1960, p.1074.
12. Balhausen C.J., Liehr A.D., J.Mol.Spectroscopy, 2, 1958, p.342.
13. Banks E., Greenblatt M., McGarvey B.R. J.Chem.Phys., 47, 1967, p.3772.

14. Carrington A. et al. J.Chem.Soc., 1956, p.4710.
15. Van Reisen L.L., Cossee P., Van Haren H.J. J.Chem.Phys., 38, 1963, p.572.
16. Барсова Л.И. и др. ДАН СССР, 184, 1969, с.1126; 197, 1971, с.1355.
17. Andersen T., Sørensen G. Trans. Farad.Soc., 62, 1966, p.3427.

Зайцова Н.Г. и др.

P12-82-596

Исследования методом ЭПР гамма-облученного
и имплантированного поликристаллического хромата бария

ЭПР спектры гамма-облученных и имплантированных ионами поликристаллических образцов $BaCrO_4$ показали образование в них различных хром-содержащих радикалов. В γ -облученных образцах возникают радикалы типа CrO_4^- , CrO_3^- и CrO_2^- ; в имплантированных различными ионами кристаллах $BaCrO_4$ были обнаружены только CrO_3^- радикалы, однако при последующем γ -облучении появляются и CrO_4^- радикалы. Обсуждается механизм образования радикалов и их поведение в различных условиях эксперимента.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1982

Zaitsova N.G. et al.

P12-82-596

EPR Spectra of γ -Irradiated and Implanted
Polycrystalline $BaCrO_4$

EPR spectra of γ -irradiated and implanted polycrystalline samples of $BaCrO_4$ have shown the production of different Cr-radicals. In the spectra of γ -irradiated samples the CrO_4^- , CrO_3^- and CrO_2^- - radicals are observed. In the $BaCrO_4$ samples implanted with different ions only CrO_3^- radicals are observed and at the following γ -irradiation CrO_4^- radicals appeared. The radical formation mechanism and their behaviour are discussed.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problem, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research, Dubna 1982

Рукопись поступила в издательский отдел
16 августа 1982 года

Перевод О.С.Виноградовой.