

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦИКЛОТРОНА В ИССЛЕДОВАНИЯХ ПО РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

А. Н. ОБЛИВАНЦЕВ, В. М. ЛЫХИН, Л. П. ЕРЕМИН

(Представлена научным семинаром сектора радиационно-химического
анализа НИИ ЯФ)

Исследования по радиационной химии ионных кристаллов получают все большее развитие. Однако до последнего времени эти исследования проводились в основном с использованием легкого ионизирующего излучения, и основные закономерности радиационного разложения ионных кристаллов получены при использовании рентгеновского и гамма-излучения. Очевидно, что эти закономерности без экспериментальной проверки не могут быть полностью перенесены на радиационное разложение под действием тяжелых заряженных частиц, для которых могут проявляться специфические особенности, связанные с их малой проникающей способностью и большой плотностью ионизации.

Известное нам небольшое число экспериментальных работ решает эти вопросы с использованием внешних [1, 2] или внутренних изотопных источников заряженных частиц [3]. Применение для этих целей ускорителей частиц, например, циклотронов, представляется более интересным. Возможность ускорения в них различных частиц, таких как протоны, дейтоны, гелионы и другие многозарядные ионы, позволяет проводить сравнение действия излучения с различной плотностью ионизации.

В течение последних 5 лет нами на циклотроне НИИ ЯФ при ТПИ проводились работы по изучению радиационно-химической устойчивости ионных кристаллов под действием выведенного в атмосферу пучка ускоренных протонов. Объектами исследования служили азиды, нитраты, перхлораты и перманганаты щелочных металлов.

Изменяя толщину фольги для вывода пучка, расстояние между облучаемым образцом и выводным окном или же помещая на пути пучка к образцу дополнительно металлическую фольгу нужной толщины, можно уменьшить энергию протонов, падающих на образец до любой желаемой величины.

Равномерность потока частиц по сечению пучка размером $26 \times 100 \text{ мм}^2$ достигалась установкой в ионопроводе рассеивающей алюминиевой фольги толщиной $5,25 \text{ мг/см}^2$.

Циклотрон позволяет также менять в значительных пределах плотность потока заряженных частиц. Высокая интенсивность излучения циклотрона дает возможность за небольшое время набирать большие поглощенные дозы и изучить радиационно-химическое разложение до больших процентов превращений.

1. Облучение образцов

Поскольку протоны обладают малой проникающей способностью, ячейка для облучения должна обеспечивать однородную дозировку образца при очень малой его толщине.

Нами для облучения использовалась ячейка, состоящая из алюминиевой подложки размером $40 \times 90 \text{ мм}^2$, на которую наклеивалась алюминиевая фольга толщиной 10 мг/см^2 с четырьмя отверстиями диаметром $14,5 \text{ мм}$. В образовавшиеся гнезда тонким слоем помещалось взвешенное количество измельченного вещества для облучения. Гнезда закрывались алюминиевой фольгой толщиной 2 мг/см^2 , что предохраняло вещество от просыпания в вертикальном рабочем положении. Облучение проводилось вплотную к выводному окну циклотрона.

Для облучения образцов при повышенных температурах ячейка вместе с термопарой, находящейся в специальном кармане вблизи вещества, крепилась к плоской поверхности электропечи. Изготовление ячейки из алюминия обеспечивает хороший теплоотвод при комнатной температуре и быстрый нагрев ее в случае облучения при повышенных температурах, кроме того, при ее активировании образуется быстро спадающая β -активность.

Регулируя изменение плотности ионного тока, удается исследовать влияние мощности дозы на радиационно-химические процессы. Однако при этом максимально достижимые значения мощности дозы лимитируются не только техническими характеристиками ускорителя (в нашем случае с хорошей точностью можно было получать плотности потока протонов в интервале средних значений тока $0,001$ — $0,1 \text{ мкА/см}^2$), но и разогревом образца при высоких плотностях тока, вызываемым тем, что скорость передачи энергии излучения, рассеиваемой в образце в виде тепла, существенно превышает скорость отвода тепла.

Разогрев образца при облучении проверялся экспериментально для перманганата калия. Приведенная на рис. 1 зависимость превышения температуры образца над комнатной от времени облучения и плотности тока (ток повышался после того, как при меньшем его значении устанавливалась постоянная температура) показывает, что макроскопический разогрев образца при использованных плоскостях протонного тока можно не учитывать. К аналогичным выводам пришли и авторы работы [4], исследовавшие распределение температуры по глубине щелочно-галогенидных кристаллов, облучавшихся протонами на этом же циклотроне. Показано [4, 5], что изменение термометрии термопары при работе в радиационных полях невелико и соответствует ошибке в 1°C .

2. Определение поглощенной дозы

При изучении радиационной устойчивости соединений важное значение имеет правильность оценки поглощенной образцом дозы. Если известны поток протонов и потери энергии каждой частицы при прохождении через облучаемый образец, то измеряемый ток, проинтегрированный

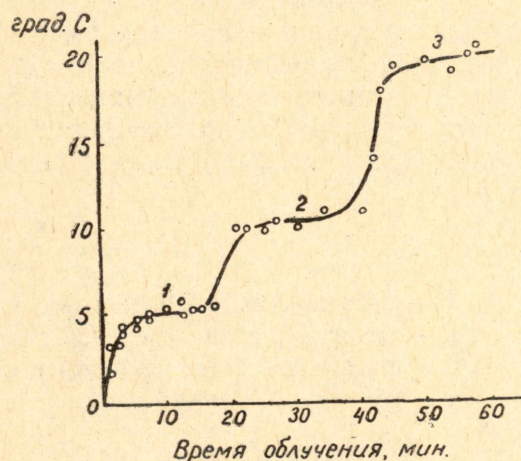


Рис. 1. Повышение температуры образца при облучении протонами $4,7 \text{ МэВ}$ при плотности тока: 1 — $0,35 \cdot 10^{11}$; 2 — $0,7 \cdot 10^{11}$; 3 — $1,4 \cdot 10^{11}$ протонов/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$

во времени, позволяет рассчитать абсолютное количество энергии, переданное пучком образцу.

Измерения ионного тока проводили гальванометром М-95. Ток снимался с прямоугольных медных датчиков площадью 1 см^2 каждый, которые установлены в ионопроводе перед выводной медной фольгой в различных точках сечения пучка и, не мешая облучению образцов, позволяют снимать как суммарный ток с 6 см^2 , так и ток с каждого датчика. Последнее обстоятельство используется при настройке равномерности пучка.

При измерении тока таким способом не учитывается выбивание вторичных электронов при бомбардировке датчиков протонами и связанное с этим завышение значения тока. Проведенные Д. И. Вайсбурдом с помощью цилиндра Фарадея измерения истинного тока протонов дали поправочный коэффициент перехода от измеряемого гальванометром значения к истинному току, равный 1,5, который и учитывался в расчетах.

Так как толщина слоя вещества в наших опытах была меньше длины свободного пробега в образцах, то поглощенная доза рассчитывалась по формуле:

$$D = \frac{I}{q} \cdot \frac{s_0}{m} \cdot \Delta E \cdot \tau \text{ эв/г},$$

где I — истинная плотность тока в ед. CGSE;
 q — заряд протона в ед. CGSE;
 ΔE — потери энергии протона в образце, эв;
 τ — время облучения, сек;

$\frac{m}{s_0}$ — толщина образца, г/см².

Энергия протонов в ионопроводе перед рассеивающей фольгой равна 6,8 Мэв. Для определения энергии протонов, падающих на образец, необходимо определить потери энергии в рассеивающей алюминиевой фольге ($5,25 \text{ мг/см}^2$), медной фольге выводного окна ($42,8 \text{ мг/см}^2$) и окне ячейки из алюминия ($2,0 \text{ мг/см}^2$). С учетом этих потерь, определяемых по известным зависимостям пробега протонов от их энергии в меди и алюминии [6], энергия падающих на образцы протонов равна 4,7 Мэв.

3. Расчет потери энергии в образцах

Потери энергии (ΔE) могут быть найдены из зависимости пробега от энергии протонов в облучаемых образцах. Литературные данные для определения потерь энергии протонов при прохождении их через сложные вещества отсутствуют, поэтому нами были рассчитаны тормозные способности и получены зависимости пробега от энергии протонов для азидов, нитратов, перхлоратов и перманганатов щелочных металлов.

Тормозные способности $\left(-\frac{dE}{dx}\right)$, определялись по формуле Бете-Блоха для тяжелых заряженных частиц [6] с использованием эффективного потенциала возбуждения и эффективного атомного номера, определяемых согласно правилу аддитивности Брэгга. На рис. 2 приведены теоретические кривые тормозной способности (линейной передачи энергии) в эв/А для нитратов щелочных металлов в интервале энергий протонов 0,5—5 Мэв.

Длина пробега протонов в облучаемых веществах определялась путем приближенного численного интегрирования этой тормозной способности. На рис. 3 приведены теоретические кривые пробег—потеря энергии для протонов с начальной энергией 5 Мэв в нитратах. Аналогичные кривые рассчитаны для азидов, перхлоратов и перманганатов щелочных

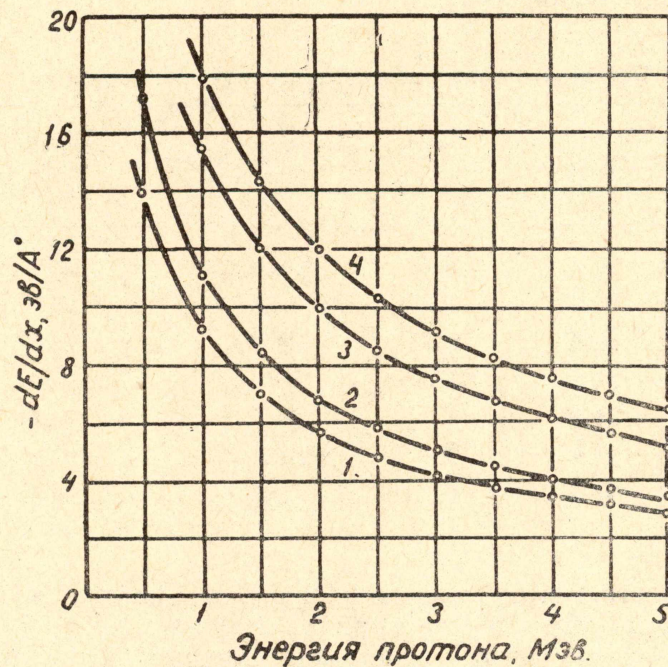


Рис. 2. Линейная передача энергии для протонов в нитратах щелочных металлов: 1—KNO₃; 2—NaNO₃; 3—RbNO₃; 4—CsNO₃

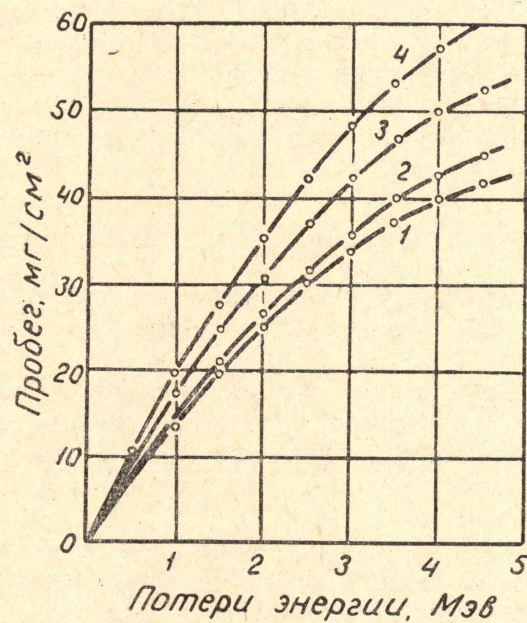


Рис. 3. Теоретические кривые пробег—потеря энергии для протонов с начальной энергией 5 Мэв в нитратах щелочных металлов: 1—NaNO₃; 2—KNO₃; 3—RbNO₃; 4—CsNO₃

металлов. Учитывая толщину образца, по этим кривым определяли средние потери энергии протонов в образцах (данные сведены в табл. 1) и рассчитывали поглощенную дозу.

Таблица 1

Потери энергии протонов при облучении образцов

Облучаемое вещество	Толщина образца мг/см ²	ΔE , Мэв	Облучаемое вещество	Толщина образца мг/см ²	ΔE , Мэв
KMnO ₄	36,4	3,25	KClO ₄	31,9	2,70
RbMnO ₄	36,4	2,65	RbClO ₄	31,9	2,28
CsMnO ₄	36,4	2,35	CsClO ₄	38,2	2,44
NaN ₃	31,9	3,0	NaNO ₃	31,9	2,96
KN ₃	31,9	2,7	KNO ₃	31,9	2,80
RbN ₃	31,9	2,1	RbNO ₃	31,9	2,14
CsN ₃	31,9	1,7	CsNO ₃	31,9	1,82

При плотности потока частиц 0,02 $\mu A/cm^2$ расчетная средняя мощность поглощенной дозы имела порядок 10^{19} эв/г сек.

Описанный нами метод расчета поглощенной дозы при облучении протонами оказался достаточно точным. Его проверка была произведена на нитрате калия. Для этого облучался образец толщиной 31,9 мг/см², соответствующей, по нашим расчетам, потерям энергии протона в 2,8 Мэв, а также толщиной 95,7 мг/см², большей, чем длина пробега протона в нитрате калия. Во втором случае поглощается вся падающая энергия и удастся избежать приводимых выше расчетов потерь энергии. Анализом всей облученной навески определялось количество образовавшегося в ней нитрита и рассчитывался радиационно-химический выход. Расхождение в выходах, определенных при полном поглощении энергии протона и частичном, определяемым расчетом, составило 2%, что лежит в пределах ошибки анализа.

4. Исследования, проведенные на циклотроне

Примененные нами методы облучения и дозиметрии на циклотроне позволили провести ряд интересных исследований по радиационной химии твердого тела.

На азидах, нитратах и перхлоратах щелочных металлов удалось показать, что наблюдаемая при электромагнитном облучении зависимость радиационной устойчивости от свободного объема элементарной ячейки кристалла сохраняется при облучении протонами, но становится менее резко выраженной.

В десятикратном интервале не обнаружено существенного влияния мощности дозы на радиолиз нитратов и перхлоратов щелочных металлов.

Изучено влияние гомофазных примесей на радиационно-химическую устойчивость и послерадиационный термический отжиг для нитратов щелочных металлов, облученных протонами. В частности, для нитрата калия установлено, что примеси ионов Sr^{++} , Pb^{++} и Ag^+ понижают его радиационно-химическую устойчивость, что присутствие Sr^{++} и Pb^{++} значительно ускоряет процесс послерадиационного термического отжига и долю этого отжига. Обнаружено влияние температуры облучения на радиационно-химический выход нитратов.

На примере перманганатов щелочных металлов изучено изменение термической устойчивости твердых солей после облучения протонами.

Для полученных результатов рассмотрена применимость гипотезы о роли термических эффектов в треке на механизм радиолиза.

Более подробно эти результаты излагаются в работах [7—10].

ЛИТЕРАТУРА

1. C. J. Hochanadel. Rad. Res., **16**, 286 (1962).
 2. C. J. Hochanadel. J. Phys. Chem., **67**, 2229 (1963).
 3. G. E. Boyd, T. G. Ward. J. Phys. Chem., **68**, 3809 (1964).
 4. И. Г. Берзина, Л. С. Соколов. Известия высших учебных заведений. Физика, **3**, 123—126 (1963).
 5. Hubert P. Jockey. Phys. Rev., **101**, 4, 1426 (1956).
 6. Экспериментальная ядерная физика под ред. Э. Сегре, том 1, ИЛ, М. (1955).
 7. А. Н. Обливанцев. Кандидатская диссертация, Томск, 1966.
 8. А. Н. Обливанцев, В. В. Болдырев, Л. П. Еремин, В. М. Лыхин. «Кинетика и катализ», **7**, 1015 (1966).
 9. Л. П. Еремин, В. М. Лыхин, А. Н. Обливанцев, В. В. Болдырев. Журнал физической химии, **41**, 1180 (1967).
 10. А. Н. Обливанцев, В. М. Лыхин, В. В. Болдырев, Л. П. Еремин, В. Ф. Комаров. Настоящий сборник, стр. 122.
-