

## Исследование радиационной стойкости фуллеренов при облучении быстрыми нейтронами

© В.Т. Лебедев, Ю.С. Грушко, В.П. Седов, В.А. Шилин, В.С. Козлов, С.П. Орлов, П.А. Сушков, С.Г. Колесник, А.А. Сжогина, В.В. Шабалин

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Россия

E-mail: vlebedev@pnpi.spb.ru

Фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , синтезированные электродуговым методом и фракционированные (степень чистоты 99.99 и 99.90 mass%), облучались в твердой фазе в зоне реактора ВВР-М ПИЯФ с целью определить выживаемость в диапазоне флюенсов быстрых нейтронов  $\Phi = 4 \cdot 10^{15} - 3 \cdot 10^{17}$  n/cm<sup>2</sup>. Облученные пробы растворялись в сероуглероде, и экстрагировались неразрушенные фуллерены. Их массовая доля в образцах  $S(\Phi)$ , мера радиационной стойкости молекул, убывала с ростом флюенса в первом приближении экспоненциально:  $S(\Phi) = \exp(-\Phi/\Phi_D)$ , оцененные характерные флюенсы составляли  $\Phi_D = 2.4 \cdot 10^{17}$  и  $4.0 \cdot 10^{17}$  n/cm<sup>2</sup> для  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

Работа поддержана РФФИ (грант № 12-03-120-20-офи\_м).

### 1. Введение

Уровень устойчивости фуллеренов к ионизирующим излучениям определяет перспективы их внедрения в технологии, в том числе ядерные [1]. Прогнозирование поведения фуллеренов при облучении возможно с учетом ряда факторов, таких как фазовое состояние фуллеренов, температура, химическое окружение, спектры энергий излучений. Так,  $C_{60}$  и смеси  $C_{60} + C_{70}$  в твердой фазе при комнатной температуре устойчивы к  $\gamma$ -излучению ( $^{60}\text{Co}$ , дозы  $\leq 2$  MGy), но в растворах (толуол) при малой дозе 20 kGy содержание фуллеренов падает на 10–15% (переход в окисные формы) [2]. При низкой температуре (77 K) кристаллический  $C_{60}$  стабилен при радиолитическом  $\gamma$ -лучах, что показал низкий радиационно-химический выход парамагнитных центров (на четыре порядка меньше, чем в саже с  $\sim 10$  mass%  $C_{60}$ ) [3].

Облучение  $C_{60}$  и  $C_{70}$   $\gamma$ -квантами (энергия  $E_{\text{max}} = 30$  MeV) и протонами ( $E = 12$  MeV) инициирует химические превращения — образование олигомеров (димеры, тримеры, тетрамеры) [4]. Быстрые нейтроны вызывают разрушение и химические превращения фуллеренов; если внутри фуллеренов находятся атомы (металлы), то возможна их активация и образование изотопов [5–9]. Облучение эндометаллофуллеренов (ЭМФ) редкоземельных элементов нейтронами позволяет получать радиометаллофуллерены (изотопные метки для диагностики, терапии в ядерной медицине) [5,7,9]. Эндоэдральные комплексы фуллеренов получают также непосредственно при нейтронном облучении [10]. Взаимодействие нейтронов с фуллеренами и ЭМФ способно индуцировать множество сложных процессов на атомном, молекулярном, ядерном уровнях (химические, ядерные реакции). Понимание механизмов этих явлений невозможно без информации о действии быстрых нейтронов на фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

Поликристаллический  $C_{60}$  облучался нейтронами в реакторе и тестировался методами дифференциальной

сканирующей калориметрии (ДСК) и аннигиляции позитронов [11]. Кристаллическая структура  $C_{60}$  не нарушалась до флюенса быстрых нейтронов  $\Phi \sim 1 \cdot 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup>, но при  $\Phi \sim 7 \cdot 10^{17}$  n/cm<sup>2</sup> наблюдался коллапс решетки, а при  $\Phi \sim 1 \cdot 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup> — аморфная структура. Повреждения решетки  $C_{60}$  связывали [12] с внутри- и межмолекулярными изменениями — образованием низших кластеров и цепных структур (димеры, тримеры) — на основе анализа растворимости образцов в толуоле. Доля растворимого вещества начинала уменьшаться при  $\Phi > 3 \cdot 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup>, при  $\Phi = 1 \cdot 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup> образец становился нерастворимым и аморфным по данным ДСК и аннигиляции позитронов.

Авторы [13] анализировали выживаемость  $C_{60}$  в зависимости от времени облучения нейтронами  $t = 2 - 155$  h (38°C). При плотности потока нейтронов  $\Phi_t = 8 \cdot 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup> · s (доля быстрых частиц  $\sim 10\%$ ) за 5 h сохранилось 90 mass% фуллеренов  $C_{60}$  в твердой фазе, за 10 h — 80 mass%, при облучении 24 h — 20 mass%. Далее процесс шел медленно до остаточного количества растворимого вещества 3–5 mass% при  $t > 140$  h. Авторы [13] проводят параллель с разрушением графита быстрыми нейтронами, выбивающими атомы углерода из узлов решетки, что порождает каскадные процессы генерации дефектов, когда большинство повреждений возникает за счет вторичных дефектов, генерируемых первичными событиями. Для сравнения [13] облучение преимущественно потоком тепловых нейтронов  $\Phi_s = 1.5 \cdot 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup> · s (200 h) не вело к разрушению  $C_{60}$ ,  $\gamma$ -излучение ( $^{60}\text{Co}$ , 186 h) также не вызвало разрушения  $C_{60}$ . Кроме самостоятельной ценности данные [11–13] показали возможности активации атомов внутри ЭМФ при сохранении стабильности углеродных оболочек, которые, по-видимому, близки к  $C_{60}$  в смысле поведения в нейтронных полях.

При облучении нейтронами известны химические превращения фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с образованием димеров [14–16], в которых фуллерены связаны через атом углерода или кислорода. Образцы  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и смеси

$C_{60} + C_{70}$  облучались в нейтронном пучке реактора в течение 2 h (плотности потока быстрых и тепловых нейтронов составляли  $5.4 \cdot 10^{12}$  и  $5.4 \cdot 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup> · s), затем пробы растворяли в толуоле в комнатных условиях [14]. Соединения  $C_{120}$ ,  $C_{130}$ ,  $C_{140}$  не были обнаружены. Хроматографически выделенные структуры представляли собой фуллерены, связанные через атом углерода:  $C_{60}=C=C_{60}$ ,  $C_{60}=C=C_{70}$ ,  $C_{70}=C=C_{70}$ . С помощью озона  $C_{70}$  превращали в  $C_{70}O$  и облучали нейтронами, что приводило к появлению молекул  $C_{70}=C=C_{70}$  и  $C_{70}-O-C_{70}$  [14].

В рассмотренных выше работах выяснено, что при облучении в ядерном реакторе основной фактор, вызывающий радиационные повреждения и химические превращения фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , это быстрые нейтроны, воздействие которых было изучено до флюенсов  $\Phi \sim 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup>, но количественные закономерности выживаемости фуллеренов в зависимости от флюенса не были определены. Систематическое исследование поведения распространенных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в потоках быстрых нейтронов необходимо как основа для последующего анализа радиационной стойкости высших фуллеренов и их производных. Следует отметить, что радиационные эффекты могут радикально измениться, если внутрь углеродной оболочки поместить атом (группу атомов). В настоящее время проблемы радиационной стабильности ЭМФ только начинают разрабатываться. Внимание к этому кругу проблем объясняется тем, что ЭМФ — уникальные вещества для научно-технических приложений, таких как контрастирование с помощью фуллеренолов  $Gd@C_{82}(OH)_x$  в ЯМР-томографии [17,18], использование  $^{14}N@C_{60}$ ,  $^{15}N@C_{60}$ ,  $^{31}P@C_{60}$  в квантовых компьютерах [19].

Авторы [5] предположили, что распад молекулы металлофуллерена после активации связан в основном с быстрыми нерадиационными процессами типа встряски электронов (shake-off), определяющими выживание ЭМФ. Теоретически электронные межатомные процессы распада ЭМФ в диапазоне фемтосекунд анализировались в работе [20], в которой показано, что ионизация атома  $X$  в комплексе  $X@C_n$  может индуцировать множество нерадиационных процессов распада за счет корреляции между электронами фуллерена и атома. Оценка радиационной стойкости эндодральных комплексов, определение доли ЭМФ, не разрушенных быстрыми нейтронами в результате их взаимодействия с инкапсулированным атомом, невозможны без экспериментальной поправки на выживаемость пустого фуллерена или аналога ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ) при облучении вместе с образцами ЭМФ. Для понимания сложных процессов структурных и химических изменений ЭМФ в полях ионизирующих излучений в первую очередь необходим развернутый анализ радиационных процессов на уровне простых и распространенных углеродных структур  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ . Этим и мотивирована цель настоящей работы — изучение стабильности фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в условиях облучения быстрыми нейтронами (энергия  $E > 0.5$  MeV) в реакторе ВВР-М в диапазоне флюенсов  $\sim 10^{15} - 10^{17}$  n/cm<sup>2</sup>.

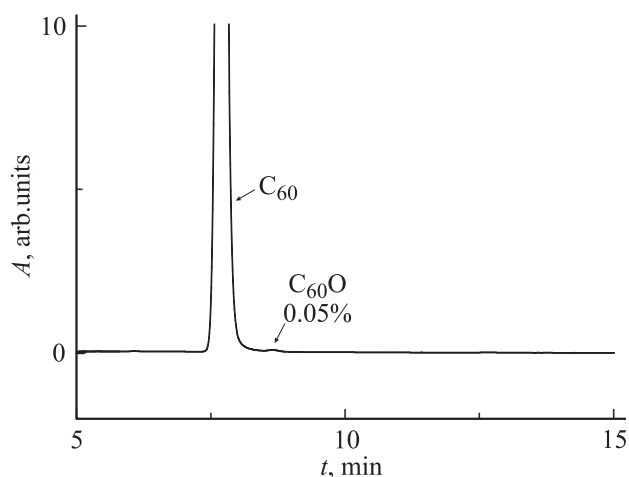


Рис. 1. Хроматограмма образца  $C_{60}$  до облучения: зависимость спектральной поглощающей способности раствора  $A(t)$  от времени удерживания  $t$ .

## 2. Эксперимент и анализ данных

2.1. Приготовление образцов и условия облучения в реакторе. Для оценки стабильности фуллеренов в условиях облучения в реакторе были исследованы зависимости выживания фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  от дозы облучения. Использованы полученные методом электродугового испарения графита (ПИЯФ) образцы фуллеренов  $C_{60}$  (чистота 99.99 mass%), прошедших хроматографическую очистку и вакуумную термообработку (для удаления следов оксидных форм) [21], и фуллеренов  $C_{70}$ , очищенных до уровня 99.90 mass% [22]. Для иллюстрации качества образцов на рис. 1 приведена хроматограмма исходного образца  $C_{60}$  (элюент — толуол), показывающая, что преобладает  $C_{60}$ ; кроме того, имеется 0.05 mass%  $C_{60}O$ . Порошки фуллеренов запаивались в кварцевые ампулы при атмосферном давлении с целью проверить, насколько существенно присутствие адсорбированного кислорода в порошке и окружающей газовой фазе, чтобы вызвать при облучении формирование соединений  $C_{60}-O-C_{60}$  и  $C_{70}-O-C_{70}$  [14–16]. Ампулы с фуллеренами облучались в вертикальном канале № 6 реактора ВВР-М ПИЯФ (температура 62°C, отношение плотности потока для быстрых нейтронов к полной плотности нейтронного потока составляло 1:40). Длительность облучения варьировалась в пределах  $t = 2 - 74$  h. Чтобы определить набранные флюенсы быстрых нейтронов (энергия  $E > 0.5$  MeV, плотность потока  $\sim 6 \cdot 10^{11}$  cm<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup>), в том же канале устанавливались образцы-свидетели (мониторы — фольги из природного Ni и Fe). По измеренной  $\gamma$ -активности изотопов  $^{58}Ni$  и  $^{54}Fe$  в составе мониторов за определенное время (1 и 2 h) вычислялась фактическая плотность потока быстрых нейтронов в позиции образцов [23]. На основании этого находились значения флюенсов для образцов (табл. 1, 2).

**Таблица 1.** Выживаемость фуллера  $C_{60}(S)$  флюенсах ( $\Phi$ ) быстрых нейтронов за указанные времена облучения ( $t$ )

$t, h$	$S, \%$	$\Phi, 10^{15} \text{ n/cm}^2$
2	97.2	4.2
4.6	93.6	9.7
9.2	92.0	19.3
18.4	82.7	38.6
36.8	68.5	77.3
73.6	55.6	154.6

**Таблица 2.** Выживаемость фуллера  $C_{70}(S)$  при флюенсах ( $\Phi$ ) быстрых нейтронов за указанные времена облучения ( $t$ )

$t, h$	$S, \%$	$\Phi, 10^5 \text{ n/cm}^2$
2	96.2	4.2
4.6	96.0	21.2
9.2	79.3	42.3
18.4	80.5	84.6
36.8	65.0	169.3
73.6	46.0	338.6

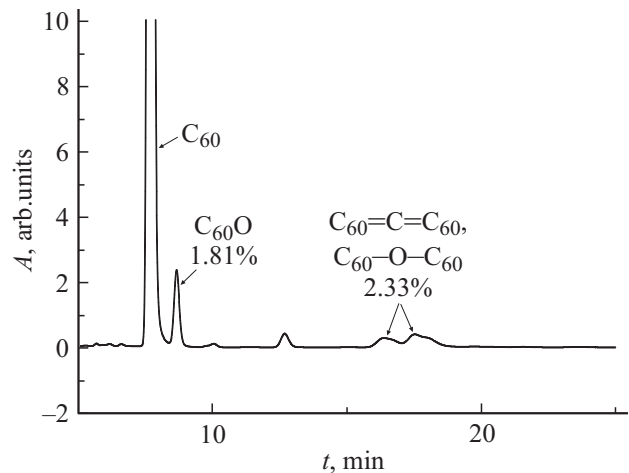
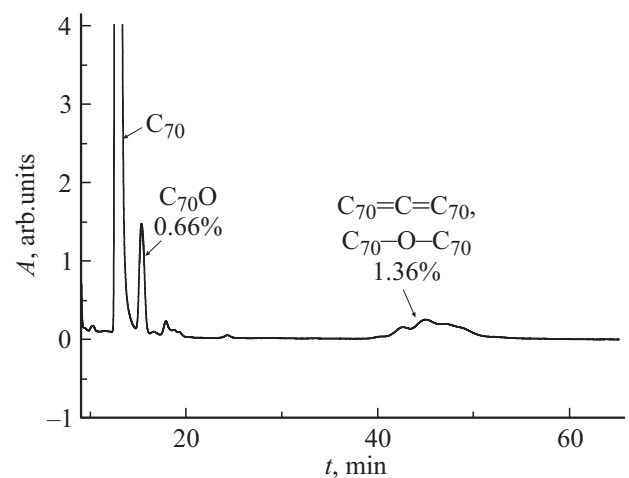
2.2. Анализ радиационной стойкости фуллеренов. После облучения определяли долю  $S(\Phi)$  неразрушенных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , используя весовой и спектрофотометрический методы. Величина  $S(\Phi)$  определялась как часть облученной пробы, растворимая в *o*-ксилоле и показывающая при хроматографическом анализе время удерживания, соответствующее  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . После облучения и выдержки в течение двух дней ампулы с облученными образцами вскрывали, содержимое растворяли в  $CS_2$  в течение суток с перемешиванием (доля невозвратной части, остающейся на стенках ампулы, составила менее 10%). Затем раствор  $CS_2$  фильтровали и определяли массы растворимой (неразрушенной) и нерастворимой части, остающейся на фильтре (разрушенной при облучении). Хроматографический анализ образцов фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  до и после облучения проводился на жидкостном хроматографе SHIMADZU (колонка Вискургер  $4.6 \times 250 \text{ mm}$ , элюент—толуол, скорость подвижной фазы  $1 \text{ ml/min}$ , длина волны  $330 \text{ nm}$ , объем пробы —  $20 \mu\text{l}$ ). Хроматограммы  $C_{60}$  и  $C_{70}$  после облучения (рис. 2, 3) показали увеличенное содержание окисных и димерных форм фуллеренов на уровне 1–2% относительно фуллеренов, причем для  $C_{60}$  данный эффект выражен сильнее. Поскольку количества этих форм были малыми, не ставилась цель детального изучения выхода этих продуктов в зависимости от флюенса. Определялось содержание окисных и димерных форм по отношению к  $C_{60}$  в суммарном объеме раствора вещества, экстрагированного из облученных проб. Данные рис. 2, 3 относятся к средним по серии облучений флюенсам  $\Phi_A = \sum S_i \Phi_i / \sum S_i \approx 4 \cdot 10^{16}$  и  $8 \cdot 10^{16} \text{ n/cm}^2$  для  $C_{60}$  и  $C_{70}$

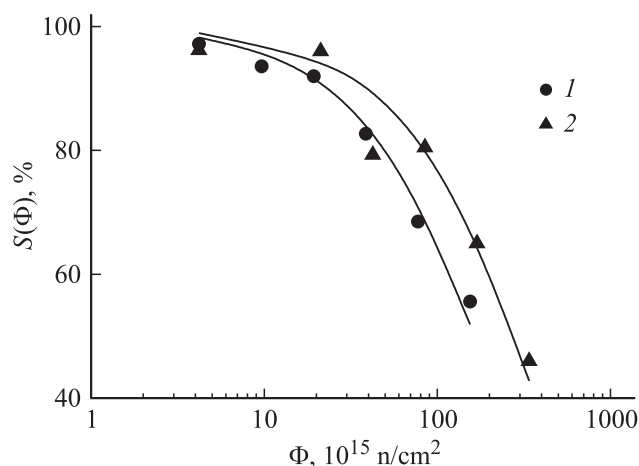
соответственно (индекс  $i$  обозначает суммирование данных в столбцах табл. 1, 2).

Полученные в итоге зависимости выживаемости фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  от дозы облучения приведены на рис. 4. Фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  достаточно стабильны при флюенсах  $\Phi \leq 10^{16} \text{ n/cm}^2$ . Следовательно, они могут служить, например, для производства терапевтически значимых количеств радиометаллофуллеренов. Значения выживаемости  $S(\Phi)$  для  $C_{60}$  и  $C_{70}$  уменьшаются с ростом флюенса, причем фуллерен  $C_{70}$  более устойчив, чем  $C_{60}$ . В обоих случаях наблюдается экспоненциальный закон

$$S(\Phi) = \exp(-\Phi/\Phi_D) \quad (1)$$

с параметрами  $\Phi_D = (2.4 \pm 0.3) \cdot 10^{17}$  и  $(4.0 \pm 0.4) \cdot 10^{17} \text{ n/cm}^2$  для  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Функция  $S(\Phi)$  отвечает закону Пуассона и описывает вероятность того, что в течение времени облучения  $t$ , которому

**Рис. 2.** Хроматограмма  $C_{60}$  после облучения: зависимость спектральной поглощающей способности раствора  $A(t)$  от времени удерживания  $t$ .**Рис. 3.** Хроматограмма  $C_{70}$  после облучения: зависимость спектральной поглощающей способности раствора  $A(t)$  от времени удерживания  $t$ .



**Рис. 4.** Выживаемость фуллеренов  $C_{60}$  (1) и  $C_{70}$  (2) в твердой фазе в зависимости от флюенса. Кривые — функции аппроксимации (1).

пропорционален флюенсу, не произойдет взаимодействия молекулы фуллерена с быстрым нейтроном и (или) выбитыми из своих позиций атомами углерода в результате бомбардировки быстрыми нейтронами и вторичного рассеяния ионов. Характерное значение флюенса  $\Phi \sim \Phi_D$ , при котором происходит существенное разрушение углеродных каркасов  $C_{60}$ , по порядку величины согласуется с данными [11,12]. Согласно [11,12], при дозах выше  $7 \cdot 10^{17}$  н/см<sup>2</sup> происходит коллапс решетки  $C_{60}$ . Из полученных в настоящей работе данных следует, что это обусловлено в первую очередь разрушением молекул фуллерена. Согласно (1), при  $\Phi = 7 \cdot 10^{17}$  н/см<sup>2</sup> неразрушенными останутся лишь 5% молекул  $C_{60}$ , в твердой фазе  $C_{70}$  в тех же условиях сохранится  $\sim 17\%$  молекул.

### 3. Заключение

Фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в твердой фазе стабильны в потоках быстрых нейтронов при флюенсах  $\Phi \leq 10^{16}$  н/см<sup>2</sup>, однако с увеличением  $\Phi \geq 10^{17}$  н/см<sup>2</sup> выживаемость фуллеренов уменьшается. В первом приближении выполняется экспоненциальный закон убывания доли неразрушенных молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Из него видно, что по сравнению со сфероидом  $C_{60}$  обладающий анизотропией формы  $C_{70}$  будет активно разрушаться при более высоких флюенсах  $\Phi \geq \Phi_D \sim 4 \cdot 10^{17}$  н/см<sup>2</sup>, однако для подтверждения зависимости  $S(\Phi) = \exp(-\Phi/\Phi_D)$  в широком диапазоне флюенсов требуется более длительное облучение фуллеренов. Кроме того, чтобы выявить факторы химического и пространственного строения, определяющие стабильность углеродных оболочек, необходимо изучение радиационной стойкости гомологического ряда высших фуллеренов  $C_{2n}$  с учетом пространственных изомеров и анизотропии формы молекул.

### Список литературы

- [1] В.П. Денискин, С.Д. Курбаков, А.С. Соловей, И.И. Федик. Патент РФ № 2396610. Приоритет от 04.05.2008. Оpubл. 10.08.2010.
- [2] А.А. Быстрова. Полярное сияние-2008. Тез. XI Междунар. молодеж. науч. конф. СПб (2008). С. 182.
- [3] В.А. Володина, Д.А. Гордон, С.И. Кузина, А.Н. Щербань, А.И. Михайлов. Химия высоких энергий **43**, 408 (2009).
- [4] T. Ohtsuki. Chem. phys. Lett. **300**, 661 (1999).
- [5] Yu.S. Grushko, M.A. Khodorkovski, V.S. Kozlov, V.A. Shilin, T.O. Artamonova, S.A. Grachev. Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct. **14**, 249 (2006).
- [6] T. Braun, H. Rausch. Chem. Phys. Lett. **288**, 179 (1998).
- [7] K. Sueki, K. Kikuchi, K. Tomura, H. Nakahara. J. Radioanalyt. Nucl. Chem. **234**, 95 (1998).
- [8] Yu. Grushko, E.G. Alekseev, V.V. Voronin, S.G. Kolesnik, S.N. Kolesnik, T.M. Pershikova. Mol. Mater. **7**, 115 (1996).
- [9] D.W. Cagle, T.P. Thrash, M. Alford, L.P.F. Chibante, G.J. Ehrhardt, L.J. Wilson. J. Am. Chem. Soc. **118**, 8043 (1996).
- [10] T. Braun, H. Rausch. Chem. Phys. Lett. **237**, 443 (1995).
- [11] T. Braun, I. Konkoly-Thege, H. Rausch, K. Süvegh, A. Vertes. Chem. Phys. Lett. **238**, 290 (1995).
- [12] T. Braun. Developments in fullerene science. V. 1. Nuclear and radiation chemical approaches to fullerene science / Ed. T. Braun. Kluwer Academic Publ., Dordrecht, Netherlands (2000). Ch. 10. P. 195.
- [13] K.L.S. Lawrence, G.J. Ehrhardt, D.W. Cagle, T.P. Thrash, L.J. Wilson. In: Fullerenes. Recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials. Electrochem. Soc. (1995). V. 95-10. P. 66.
- [14] Y. Zhao, Z. Chen, H. Yuan, X. Gao, L. Qu, Z. Chai, G. Xing, S. Yoshimoto, E. Tsutsumi, K. Itaya. J. Am. Chem. Soc. **126**, 11 134 (2004).
- [15] T. Ren, B. Sun, Z. Chen, L. Qu, H. Yuan, X. Gao, S. Wang, R. He, F. Zhao, Y. Zhao, Z. Liu, X. Jing. J. Phys. Chem. B **111**, 6344 (2007).
- [16] C. Zhenling, Z. Yuliang, Q. Li, G. Xingfa, Z. Jun, Y. Hui, C. Zhifang, X. Gengmei, C. Yue. Chin. Sci. Bull. **49**, 8, 793 (2004).
- [17] Ю.С. Грушко, В.П. Седов, В.С. Козлов, Е.В. Цирлина. Патент РФ № 2396207 от 10.08.2010.
- [18] Yu.S. Grushko, V.S. Kozlov, V.P. Sedov, S.G. Kolesnik, V.T. Lebedev, V.A. Shilin, Yu.E. Loginov, V.V. Kukorenko, E.V. Tsyrlina, P.I. Krzhivitsky, M.A. Khodorkovsky, T.O. Artamonova, A.L. Shakhmin, V.V. Shamani, E.Yu. Melenevskaya, S.G. Konnikov, M.V. Zamorianskaya. Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct. **18**, 417 (2010).
- [19] W. Harnett. Phys. Rev. A **65**, 032 322 (2002).
- [20] V. Averbukh, L.S. Cederbaum. Phys. Rev. Lett. **96**, 053 401 (2006).
- [21] Ю.С. Грушко, В.П. Седов, С.Г. Колесник. Патент РФ № 2456233. Приоритет от 13.08.2010. Оpubл. 20.07.2012. Бюл. № 20.
- [22] В.П. Седов, С.Г. Колесник. Патент РФ № 2455230. Приоритет от 13.08.2010. Оpubл. 10.07.2012. Бюл. № 19.
- [23] И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов. Физические величины. Атомиздат, М. (1991). 1243 с.