[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201406061

www.whxb.pku.edu.cn

Sr(NO₃)₂·DCH18C6 配合物晶体结构与辐射稳定性

周瀚洋 于天麟 敖银勇 彭 静* 翟茂林

(北京大学化学与分子工程学院应用化学系, 放射化学与辐射化学重点学科实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871)

摘要: 二环己基-18-冠-6 (DCH18C6)可以有效地从高放废液中分离⁹⁰Sr, 对于减小放射性废物的危害和实现高放废物的减容有重要意义. 由于在实际应用中 DCH18C6 处于射线照射下, 其结构可能会被破坏并引起络合能力的变化, 因此有必要对该配合物的辐射稳定性进行研究. 本文合成了 Sr(NO₃)₂·DCH18C6 配合物晶体, 并通过单晶 X 射线衍射(XRD)与扩展 X 射线吸收精细结构谱(EXAFS)等方法进行了表征, 确定 Sr²⁺与周围氧原子的配位数为 10, Sr—O 平均键长约为 0.268 nm/0.266 nm (XRD/EXAFS). 配位原子来自 DCH18C6 的六个氧原子以及两个作为双齿配体的硝酸根的四个氧原子. 对该配合物晶体在空气中进行 γ 辐照, EXAFS 结果表明吸收剂量为 400 kGy 时, Sr—O 键长及配位数没有发生变化, 配位结构没有被破坏, 具有很好的耐辐照稳定性. 显微红外光谱(Micro-FTIR)结果进一步证明辐照后冠醚环的部分 C—H 键氧化为羟基或羰基, 但并不影响 DCH18C6 与 Sr²⁺的配位结构.

关键词: 冠醚; 锶; 辐射稳定性; XRD; EXAFS

中图分类号: O644.22; O643.12

Crystal Structure and Radiation Stability of Sr(NO₃)₂·DCH18C6 Complex

ZHOU Han-Yang YU Tian-Lin AO Yin-Yong PENG Jing* ZHAI Mao-Lin

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Radiochemistry and Radiation Chemistry Key Laboratory of Fundamental Science, Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: Dicyclohexano-18-crown-6 ether (DCH18C6) is an efficient extractant for the removal of ⁹⁰Sr from liquid radioactive waste. Because the structure and extractability of DCH18C6 might be affected by radiation during practical application, it is necessary to investigate the radiation stability of the complex of Sr²⁺ with DCH18C6. In this work, a single crystal of Sr(NO₃)₂·DCH18C6 complex was synthesized and characterized by X-ray diffraction (XRD) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS). The coordination number of Sr²⁺ proved to be 10, including six crown ether O atoms and four O atoms from two bidentate nitrate groups. The average Sr—O bond length is 0.268 nm or 0.266 nm, as determined by XRD or EXAFS, respectively. EXAFS spectra proved that the coordination number and the Sr—O bond length of the complex were slightly affected by irradiation for 400 kGy. Although the micro-Fourier-transform infrared spectra indicated that some C—H bonds were oxidized to hydroxyl or carbonyl, the coordination shell of Sr²⁺ and DCH18C6 was not damaged, indicating good radiation stability of the Sr(NO₃)₂·DCH18C6 complex.

Key Words: Crown ether; Sr²⁺; Radiation stability; XRD; EXAFS

1 引言

⁹⁰Sr 是一种半衰期长、高释热的长寿命核裂变产

物, 是放射性废液的主要危害来源之一. 为了更加安全地处置放射性废物, 并实现放射性废物处置的

Received: May 9, 2014; Revised: June 6, 2014; Published on Web: June 6, 2014.

*Corresponding author. Email: jpeng@pku.edu.cn; Tel: +86-10-62757193.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21073008, 11079007).

国家自然科学基金(21073008, 11079007)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

减容, 需要将 ^{90}Sr 从高放废液中进行分离. 冠醚类化合物是一类大环多醚类化合物, 是众多醚类化合物中的一种. 最早由Pedersen¹²在研究烯烃聚合催化剂时发现. 冠醚类化合物的一个重要性质就是能有效地络合碱金属和碱土金属阳离子, 因此在放射性核素的分离领域有重要应用前景. 其中, 利用冠醚对 Sr^{2+} 进行萃取的可行性被广泛地认可.³⁻⁷ 为了寻找能够选择性萃取 Sr^{2+} 的冠醚, Blasius等⁸研究了一系列不同结构的冠醚, 结果表明二环己基-18-冠-6 (DCH18C6, 结构如图1所示)对 Sr^{2+} 具有最好的选择性. 热实验结果进一步证明, DCH18C6/正辛醇体系能够有效地从高放废液中萃取Sr元素, 并与其它核素分离, 有望应用于高放废液的处理过程.⁹

由于高放废液处理过程中萃取体系会面临强辐射场辐照, 因此萃取体系除了需要具有良好的分离性能, 其辐照稳定性研究对于其实际的应用也十分重要. Makhlyarchuk¹⁰总结了DCH18C6在辐照下

可能发生的氧化、取代、缩环、开环等反应(图2). 这一系列降解反应已被证明源于醚键 $\alpha\text{-H}$ 被抽离后产生的自由基.¹¹ 我们之前的研究¹²也说明冠醚在辐照下会发生开环并生成低聚物. 除了冠醚自身的降解, 水、硝酸等小分子很容易在辐照下产生活性自由基, 这些自由基也会与冠醚反应引起冠醚的降解.¹³⁻¹⁵ 金属离子的存在同样会影响冠醚的辐照稳定性. 15-冠-5 (15C5)与半径最为匹配的 Mg^{2+} 配位后, 相比于游离态或与 Be^{2+} 、 Ca^{2+} 配位时, 辐照引起的羰基 α 自由基($\cdot\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$)产率明显增加, 说明配位氧原子与金属离子之间的相互作用会对冠醚的辐解机理产生影响.^{16,17} 此外, 由于模板效应, 在硝酸铀酰($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$)存在下, DCH18C6在硝酸溶液中的稳定性显著提高.¹⁸ 虽然有关DCH18C6的萃取性能和辐射稳定性研究较多,¹⁹ 但冠醚与Sr配合物的合成及其辐射稳定性研究还未见报道, 该研究将有助于更好地理解冠醚萃取Sr过程中配合物的辐射化学行为以及金属离子存在下冠醚的辐射稳定性. 因此, 我们合成了 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 与DCH18C6的配合物晶体, 并通过EXAFS、显微红外光谱、热重分析等方法进一步研究了该配合物的 γ 辐照稳定性.

图1 DCH18C6化学结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of chemical structure of DCH18C6

2 实验部分

2.1 试剂

DCH18C6(纯度>98%, 东京化工株式会社), 乙腈(AR), 甲醇(AR), 硝酸(AR), 硝酸铀(AR), 市售.

2.2 晶体合成

向烧杯中加入 10 mL 乙腈, 93.3 mg 固体

图2 DCH18C6的降解机理示意图

Fig.2 Schematic diagram of degradation mechanisms of DCH18C6

DCH18C6, 搅拌溶解. 然后加入了 54.4 mg 固体 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 逐滴加入 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$, 搅拌至固体溶解, 共加入 3.3 mL HNO_3 . 定量转移至 25 mL 容量瓶, 乙腈定容. 取 3 mL 至玻璃瓶中, $(298 \pm 4) \text{ K}$, 相对湿度 50% 条件下自然挥发, 30 天后得到透明块状单晶.

2.3 γ 辐照

将合成的晶体样品装入辐照管中, 在空气气氛下 $((298 \pm 4) \text{ K})$ 通过 ^{60}Co 源(北京大学应用化学系)进行 γ 辐照, 剂量率为 $150 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$. 辐照剂量利用 Fricke 剂量计进行标定.

2.4 表征

单晶 X 射线衍射(XRD): 影像版 X 射线单晶衍射仪, 型号 RAPID-S. 显微红外光谱(Micro-FTIR): 傅里叶变换红外光谱仪, 型号 Magna-IR 750, 分辨率 0.125 cm^{-1} , 扫描范围 $4000\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$, 样品经过预先干燥. 热重分析(TGA): Q600TGA-DSC 联合测定仪, 测试范围 $313\text{--}873 \text{ K}$, N_2 气氛, 流速 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

扩展 X 射线吸收精细结构谱(EXAFS): 测定于上海同步辐射光源 BL14W1 线站, 固体样品通过荧光模式测量 Sr 元素 K -edge (16.105 keV) 吸收. 所得实验数据通过 IFEFFIT 软件进行拟合分析.

3 结果与讨论

3.1 配合物晶体结构的表征

通过自然挥发 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 与 DCH18C6 的乙腈混合溶液成功制备了 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 配合物单晶和多晶. 首先对制备出的配合物晶体进行了单晶 XRD 分析, 结果见图 3(a), 由此可以确定该配合物

化学式为 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$. 由于 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 配合物的结构参数还未见文献报道, 因此我们将实验结果与 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 18\text{C6}$ 配合物的文献结果²⁰进行比较, 见图 3(b). $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 与 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 18\text{C6}$ 的配位形式完全相同, 除了 DCH18C6 分子的 6 个氧原子与 Sr^{2+} 配位外, 还有两个 NO_3^- 作为双齿配体共提供 4 个氧原子与 Sr^{2+} 配位, 因此 Sr^{2+} 的总配位数为 10. 从空间构型来看, Sr^{2+} 位于 DCH18C6 冠醚环中心, 两个 NO_3^- 位于 DCH18C6 冠醚环轴向上方. 由于 DCH18C6 冠醚环上的两个环己基为顺式构型, 该侧的 NO_3^- 配体与两个环己基平面平行以达到较小位阻, 而另一侧的 NO_3^- 则与之垂直, 这与 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 18\text{C6}$ 中两个平行的 NO_3^- 略有不同. 除了参与配位的硝酸根外, XRD 结果显示还存在游离的硝酸参与形成晶体, 起到了结晶水的作用. 配合物 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 的配位层 $\text{Sr}\text{--O}$ 键长数据见表 1, 平均键长与 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 18\text{C6}$ 的文献值²⁰基本一致. 从键长数据还可以看出, 由于 DCH18C6 的结构更为复杂, 所以配合物 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 的结构比 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 18\text{C6}$ 更为不对称.

EXAFS 对样品的要求较低, 测试方便, 可以研究元素周围的配位环境.²¹⁻²⁴ 已有人利用 EXAFS 手段对正辛醇/水体系中萃取至有机相的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 配合物以及固态 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 18\text{C6}$ 配合物进行了研究, 研究结果显示两种情况下第一壳层 $\text{Sr}\text{--O}$ 配位数均为 10, $\text{Sr}\text{--O}$ 键长为 0.27 nm .²⁵ 因此, 我们对所合成的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 配合物进行了 EXAFS 分析(图 4), 根据文献,²⁵ 图中三个主要的峰可以分别指认为第一壳层配位氧原子($\text{Sr}\text{--O}$), 第二

图3 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 单晶 XRD 结果(a)与 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 18\text{C6}$ 晶体结构文献结果²⁰(b)

Fig.3 XRD characterization of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ single crystal (a) and crystal structure of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 18\text{C6}$ from reference²⁰ (b)

表1 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 与 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 18\text{C6}$ 配位层
Sr—O 键长的代表性数据

Table 1 Selected Sr—O bond lengths for $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ and $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 18\text{C6}$

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$		$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 18\text{C6}^a$	
Sr—O bond ^b	Bond length/nm	Sr—O bond ^c	Bond length/nm
Sr(1)—O(1)	0.2659(6)	Sr(1)—O(1)	0.2667(5)
Sr(1)—O(2)/O(2')	0.2642(4)	Sr(1)—O(2)	0.2752(3)
Sr(1)—O(3)/O(3')	0.2784(4)	Sr(1)—O(3)	0.2755(3)
Sr(1)—O(4)	0.2624(5)	Sr(1)—O(4)	0.2680(3)
Sr(1)—O(5)	0.2654(5)	Sr(1)—O(5)	0.2645(4)
Sr(1)—O(6)	0.2695(6)		
Sr(1)—O(7)/O(7')	0.2640(4)		
average	0.268		0.270

^a Data are from Ref. 20. ^b Mark numbers are corresponding to Fig.3(a).

^c Mark numbers are corresponding to Fig.3(b).

壳层冠醚环碳原子(Sr—C)以及第三壳层硝酸根非配位氧原子(Sr—O_{distal}). 对数据进行拟合得到第一壳层 Sr—O 配位数为 10.6 ± 0.8 , Sr—O 键长为 0.266 nm, 与 XRD 结果以及文献结果²⁵一致, 由此进一步确认 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 配合物的壳层结构.

3.2 配合物 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 的辐射稳定性

由于 EXAFS 能够提供与单晶 XRD 相同的配位结构信息, 而不需要样品为单晶, 所以在后续的辐射稳定性研究中, 主要通过 EXAFS 来考察辐照对配合物的结构影响. 图 5 给出了 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 配合物晶体辐照前后的 EXAFS 结果, 发现 R 空间谱没有明显变化. 对 R 空间谱的拟合结果列于表 2, 结果显示, 辐照前后配合物第一壳层 Sr—O 配位数 N_0 均为 10, Sr—O 键长也仍为 0.266 nm, R 因子(R-factor)与 Debye-Waller 因子(σ^2)没有发生明显变化. 因此,

图4 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 晶体的 EXAFS 谱图及其第一壳层拟合曲线

Fig.4 EXAFS spectrum and first shell best fit curves of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ crystal

Sr—O: coordinated O atoms; Sr—C: crown ether C atoms;
Sr—O_{distal}: uncoordinated O atoms

图5 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 晶体辐照前后的 EXAFS 谱图
Fig.5 EXAFS spectra of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ crystal before and after irradiation

表2 EXAFS 谱图拟合结果

Table 2 Fitting results of EXAFS spectra

	0 kGy	400 kGy
N_0	10.6 ± 0.8	10.4 ± 0.9
Bond length/nm	0.266	0.266
R-factor	0.0214	0.0246
E_0/eV	3.22 ± 1.17	1.59 ± 1.42
σ^2/nm^2	0.000118 ± 0.00001	0.000115 ± 0.00001

N_0 : coordination number; E_0 : edge energy shift; σ^2 : Debye-Waller factor

空气下辐照 400 kGy 对配合物的内层配位结构影响不大.

为了进一步研究配合物的结构稳定性, 还利用 Micro-FTIR 对其辐照前后的化学结构进行了分析, 图 6 给出了配合物晶体辐照前后的 Micro-FTIR 结果, 发现随着剂量增加, 1700 与 3300 cm^{-1} 处逐渐出现新的吸收峰, 说明有羰基(酯基)与羟基产生. 由于样品经过预先干燥, 排除了吸收水吸收峰的干扰, 因此表明 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 配合物在空气下经 γ 辐照后冠醚发生了氧化. 结合 EXAFS 分析结果, 配

图6 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 晶体辐照前后 Micro-FTIR 谱
Fig.6 Micro-FTIR spectra of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ crystal before and after irradiation

表3 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 晶体辐照前后的 TGA 结果
Table 3 TGA results of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ crystal before and after irradiation

Dose/kGy	T_1/K	Loss of mass/%	T_2/K	Loss of mass/%
0	358	7.8	583	59.5
150	376	8.3	586	62.4
450	375	8.9	574	58.3

TGA: thermogravimetric analysis

合物在辐照后, 其内层配位结构没有被破坏, 因此形成的羰基和羟基应来自于冠醚环上 C—H 键氧化, 但并没有发生明显的开环反应, $1050\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ 处的醚键特征谱带随剂量增加没有明显变化也说明了这一点。此外, 1600 cm^{-1} 对应的 N—O 吸收峰随剂量增加而明显减弱, 说明 HNO_3/NO_3 发生辐解。因为 EXAFS 谱线中的 Sr—O 与 Sr—O_{distal} 所对应的峰在辐照前后几乎没有变化, 说明配体 NO_3 并没有被严重辐解, 发生辐解的应为参与形成晶体的游离 HNO_3 。通过热重分析数据(见表3)也可以进一步证明上述现象。 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 晶体在辐照前后均有两个主要的失重台阶, 未辐照的晶体的第一个失重台阶发生在 358 K, 对应游离 HNO_3 的失重过程, 而辐照后的晶体的第一个失重台阶明显上升至 376 K 左右, 对应的是水的失重过程。由于 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 晶体本身含水量很低, 游离的 HNO_3 代替了通常情况下参与晶体形成的结晶水, 所以未辐照的晶体的第一个失重台阶温度较低。这一部分游离 HNO_3 很容易在辐照过程中发生分解, 因此辐照后的晶体在该温度下的失重台阶消失, 游离 HNO_3 的降解以及冠醚环上发生的氧化反应产生的水是引起辐照后的晶体在 376 K 左右出现第一个失重台阶的原因。第二个失重台阶出现在 583 K 左右, 对应于冠醚环的裂解。该温度在吸收剂量较高时下降约 10 K, 说明随着冠醚环氧化程度的加深, 其结构稳定性略有下降。

4 结 论

通过自然挥发 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 与 DCH18C6 的乙腈混合溶液成功制备出 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 配合物单晶和多晶。利用 XRD 以及 EXAFS 证实配合物中 Sr^{2+} 位于 DCH18C6 的冠醚环中心并与冠醚环上的 6 个氧原子配位, 在冠醚环的轴向上下各有一个硝酸根以双齿配体对 Sr^{2+} 进行配位, 此外还存在游离的 HNO_3 参与形成晶体。 Sr^{2+} 的总配位数为 10, Sr—O 平均键长为 0.268 nm/0.266 nm (XRD/EXAFS)。 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot$

DCH18C6 配合物辐射稳定性的研究表明, 参与形成晶体的游离 HNO_3 在辐照过程中被分解, 高剂量下 (450 kGy) 冠醚环的 C—H 键发生氧化, 产生羟基和羰基等基团, 但 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 配合物的内层 Sr—O 配位结构没有发生明显变化, 表明配合物的配位结构具有很好的耐辐照稳定性。

References

- (1) Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2495. doi: 10.1021/ja00986a052
- (2) Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017. doi: 10.1021/ja01002a035
- (3) Moyer, B. A.; McDowell, W. J.; Ontko, R. J.; Bryan, S. A.; Case, G. N. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1986**, 4, 83. doi: 10.1080/07366298608917854
- (4) Horwitz, E. P.; Dietz, M. L.; Fisher, D. E. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1990**, 8, 557. doi: 10.1080/07366299008918017
- (5) Lemaire, M.; Guy, A.; Chomel, R.; Foos, J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1152.
- (6) Shehata, F. A. *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **1994**, 185, 411. doi: 10.1007/BF02041312
- (7) Wood, D. J.; Tranter, T. J.; Todd, T. A. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1995**, 13, 829. doi: 10.1080/07366299508918305
- (8) Blasius, E.; Klein, W.; Schon, U. *J. Radioanal. Nucl.* **1985**, 89, 389. doi: 10.1007/BF02040603
- (9) Wang, J. C.; Song, C. L. *Radiochim. Acta* **2001**, 89, 151.
- (10) Makhlyarchuk. *Russ. Chem. Rev.* **1992**, 61, 484. doi: 10.1070/RC1992v061n05ABEH000958
- (11) Zakurdaeva, O. A.; Nesterov, S. V.; Feldman, V. I. *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **2008**, 279, 647.
- (12) Yu, C. H.; Zhao, L.; Wang, S. J.; Cui, Z. P.; Peng, J.; Li, J. Q.; Zhai, M. L.; Huang, J. B. *Soft Matter* **2013**, 9, 5959. doi: 10.1039/c3sm50327e
- (13) Ershov, B. G.; Seliverstov, A. F.; Sukhov, N. L.; Gordeev, A. V. *High Energ. Chem.* **1987**, 21, 96.
- (14) Katsumura, Y.; Jiang, P. Y.; Nagaishi, R.; Oishi, T.; Ishigure, K.; Yoshida, Y. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4435. doi: 10.1021/j100164a050
- (15) Wan, L. K.; Peng, J.; Lin, M. Z.; Muroya, Y.; Katsumura, Y.; Fu, H. Y. *Radiat. Phys. Chem.* **2012**, 81, 524. doi: 10.1016/j.radphyschem.2012.01.025
- (16) Grigorev, E. I.; Nesterov, S. V.; Vorontsov, P. S.; Mikhailitsyna, O. V.; Trakhtenberg, L. I. *Radiat. Phys. Chem.* **1995**, 46, 553. doi: 10.1016/0969-806X(95)00216-K
- (17) Yu, C. H.; Peng, J.; Li, J. Q.; Zhai, M. L. *Radiochim. Acta* **2014**, 102, 205.
- (18) Draye, M.; Favre-Reguillon, A.; Faure, R.; Lemaire, M. *Radiat. Phys. Chem.* **2008**, 77, 581. doi: 10.1016/j.radphyschem.2007.09.010
- (19) Peng, J.; Yu, C. H.; Cui, Z. P.; Zhai, M. L. *Journal of Isotopes*

- 2011, 24, 29. [彭 静, 俞初红, 崔振鹏, 翟茂林. 同位素, 2011, 24, 29.]
- (20) Junk, P. C.; Steed, J. W. *J. Chem. Soc. Dalton* **1999**, 407.
- (21) Gao, J. X.; Wang, J. C.; Song, C. L.; Liu, T.; Hu, T. D.; Xie, Y. N.; Yang, H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2005**, 21, 354. [高建勋, 王建晨, 宋崇立, 刘 涛, 胡天斗, 谢亚宁, 杨 槐. 物理化学学报, **2005**, 21, 354.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20050403
- (22) Wang, W. H.; Zhao, L.; Yan, B.; Tan, X.; He, B.; Pan, Z. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, 26, 265. [王文华, 赵 林, 阎 波, 谭 欣, 贺 博, 潘志云. 物理化学学报, **2010**, 26, 265.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100206
- (23) Moreau, G.; Helm, L.; Purans, J.; Merbach, A. E. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 3034. doi: 10.1021/jp0139639
- (24) Srabionyan, V. V.; Bugaev, A. L.; Pryadchenko, V. V.; Avakyan, L. A.; Van Bokhoven, J. A.; Bugaev, L. A. *J. Phys. Chem. Solids* **2014**, 75, 470. doi: 10.1016/j.jpcs.2013.12.012
- (25) Jensen, M. P.; Dzielawa, J. A.; Rickert, P.; Dietz, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10664. doi: 10.1021/ja027476y