

дением первого уровня. В нашем случае дополнительные измерения γ -излучения нейтронного источника при помощи спектрометра полного поглощения (кристалл NaJ—Tl 100×120 мм) указывают на образование ядра ^{12}C и во втором возбужденном состоянии (энергия возбуждения 7,66 МэВ). Кроме того, в полученном спектре нейтронов относительный вклад высокоэнергетических групп нейтронов больше по сравнению с приводимыми в литературе спектрами для сплавных плутоний-бериллиевых источников [3, 11].

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что плутоний-бериллиевый источник типа «Сэндвич» с использованием промышленных α -источников имеет характеристики (максимальная энергия нейтронов, выход нейтронов, энергетический спектр нейтронов), хорошо согласующиеся с литературными данными для сплавных источников нейтронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кухтевич В. И., Трыков О. А., Трыков Л. А. Однокристалльный сцинтилляционный спектрометр.— М., 1971.
2. Stewart L.—Phys. Rev., 1955, v. 98, p. 740.
3. Brock H. W., Anderson G. E.—Rev. Scient. Instrum., 1960, v. 31, p. 1063.
4. Anderson M. E., Bond W. H.—Nucl. Phys., 1963, v. 43, p. 330.
5. Risser J. R., Price J. E.—Phys. Rev., 1956, v. 105, p. 1288.
6. Егоров Ю. А. Сцинтилляционный метод спектрометрии гамма-излучения и быстрых нейтронов.— М., 1963.
7. Grosjean C. C.—Nucl. Instrum. and Methods, 1962, v. 17, p. 289.
8. Злотухин В. Г., Ефименко Б. А. Расчет амплитудных распределений импульсов в однокристалльном сцинтилляционном спектрометре быстрых нейтронов.— В сб.: Метод Монте-Карло в проблеме переноса излучений / Под ред. Г. И. Марчука. М., 1967, с. 149.
9. Танцосх К. Практические методы прикладного анализа / Пер. с англ.— М., 1961.
10. Romain F. A., Bonner T. W., Manna J.—Phys. Rev., 1962, v. 126, p. 1794.
11. Cialella C. M., Deranney J. A.—Nucl. Instrum. and Methods, 1968, v. 60, p. 269.

Поступила в редакцию
16.12.82.

Кафедра ядерной физики и мирного
использования атомной энергии

УДК 541.49+546.65+547.47

Н. Н. ХОВРАТОВИЧ, О. И. ПУПЛИКОВА,
Л. Н. НЕОКЛАДНОВА, Н. А. ПРОКОШИНА

К ВОПРОСУ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ РЗЭ С ГЛИЦИНОМ

Комплексные соединения глицина с редкоземельными элементами (РЗЭ), полученные из кислых и щелочных растворов, описаны ранее [1, 2]. Получение диглицинатов РЗЭ ставилось под сомнение [1]. В то же время в работе [3] указывалось на существование диглицината неодима в водном растворе. Литературные данные относительно характера связи кислорода карбоксильной группы с металлом противоречивы. Спорным является также участие азота глицина в координации.

Применение соединений РЗЭ в качестве терапевтических препаратов в сельском хозяйстве [4, 5] делает интересным изучение комплексобразования их при физиологических значениях pH.

Нами выделены в твердом состоянии из нейтральных водных растворов комплексные соединения РЗЭ: La (лантана), Pr (празодима), Nd (неодима), Eu (европия), Gd (гадолиния), Y (иттрия) с глицином в стехиометрических соотношениях 1:1, 1:2, 1:3 по методике, аналогичной [6]. Соединения высушивались в эксикаторе над хлористым кальцием. Химический анализ полученных соединений приведен в таблице. Данные анализа глицинатов РЗЭ, неоднократно синтезированных и перекристаллизованных из воды, показывают, что мы имеем индивидуальные соединения. Дериватографические исследования свидетельствуют о наличии мо-

лекул воды в комплексах. Удаление воды при различных температурах позволило предположить ее двойной характер: внешнесферный (кристаллизационный) и внутрисферный (координационный) [7].

С целью выяснения характера связывания РЗЭ с различными функциональными группами глицина исследованы колебательные спектры поглощения полученных соединений в области 4000—400 см⁻¹. ИК спектры сняты на приборе UR-20 с использованием методики прессования в КВг. Отнесение полос в глицине сделано с учетом литературных данных [8—10].

Данные химического анализа глицинатов лантана, празеодима, неодима, гадолиния, европия

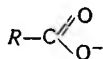
Соединение	Соотношение в растворе	Металл, %		Хлор, %		Вода, %	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
LaCl ₃ ·Gl·3H ₂ O	1 : 1	37,60	37,3	27,00	28,40	13,35	12,93
LaCl ₃ ·Gl ₂ ·H ₂ O	1 : 2	33,07	33,63	23,80	25,60	4,50	4,35
LaCl ₃ ·Gl ₃	1 : 3	30,09	29,60	22,77	22,77	—	—
PrCl ₃ ·Gl·H ₂ O	1 : 1	38,03	39,0	25,30	31,10	4,90	5,20
PrCl ₃ ·Gl ₂ ·2H ₂ O	1 : 2	32,30	32,50	25,80	24,50	7,50	7,80
PrCl ₃ ·Gl ₃ ·H ₂ O	1 : 3	27,40	27,70	22,06	21,60	3,00	3,67
NdCl ₃ ·Gl·2H ₂ O	1 : 1	46,40	39,80	24,00	29,20	9,60	10,40
NdCl ₃ ·Gl ₂ ·2H ₂ O	1 : 2	32,35	33,00	25,80	26,60	6,66	6,27
NdCl ₃ ·Gl ₃ ·H ₂ O	1 : 3	28,50	29,20	21,09	20,80	3,60	3,60
GdCl ₃ ·Gl·H ₂ O	1 : 1	43,49	44,10	29,09	29,70	5,00	5,05
GdCl ₃ ·Gl ₂ ·H ₂ O	1 : 2	37,04	36,40	25,02	24,59	3,93	4,17
GdCl ₃ ·Gl ₃ ·H ₂ O	1 : 3	29,10	28,90	22,20	19,60	9,600	9,95
EuCl ₃ ·Gl·3H ₂ O	1 : 1	39,19	39,30	27,30	27,39	13,20	13,90
EuCl ₃ ·Gl ₂ ·2H ₂ O	1 : 2	34,52	34,30	23,78	23,87	8,50	8,30
EuCl ₃ ·Gl ₃ ·3H ₂ O	1 : 3	27,76	28,13	21,50	19,58	13,00	10,07

Из рассмотрения спектральных данных следует, что наиболее существенные изменения в спектре глицина при комплексообразовании с РЗЭ происходят в области валентных и деформационных колебаний ионогенных групп глицина. В спектрах всех полученных соединений наблюдается изменение полосы валентных колебаний карбоксильной группы по сравнению со свободным глицином, что указывает на участие кислорода этой группы в координации с металлом. Известно, что включение карбоксильной группы в комплекс с РЗЭ различно в зависимости от природы лиганда и состава комплекса [11]. Так, исследования кристаллической структуры кислого глицината неодима состава 1:3 рентгеноструктурным методом [12] показали, что две карбоксильные группы являются бидентантно-мостиковыми и одна троевязанно мостиково-циклической. Таким образом, даже в одной молекуле комплекса карбоксильная группа может быть различным образом координирована.

В спектрах изученных нами глицинатов РЗЭ характер полос поглощения карбоксильных групп довольно сложен. У всех комплексов прослеживаются полосы валентных асимметричных и симметричных колебаний ионизированной карбоксильной группы при 1610 см⁻¹ и 1420 см⁻¹, аналогичные полосам глицина. Это свидетельствует о наличии ионной связи между атомами металла и двумя эквивалентными атомами кислорода карбоксила [13]. Структура полос сложная, что указывает на неравноценность связанных карбоксильных групп в комплексах и, возможно, на наличие несвязанных групп.

Наряду с рассмотренными полосами в спектрах комплексов появля-

ются полосы как в области более высоких (~ 1755 , ~ 1670 см $^{-1}$), так и в области более низких частот (~ 1345 , ~ 1230 см $^{-1}$). Мы относим их к COO $^-$ группам, для которых имеет место неэквивалентное связывание атомов кислорода с металлом. В этом случае образование координационной связи вызывает перераспределение электронной плотности в группе COO $^-$, приближая ее к виду [9, 13].



Это приводит к повышению частоты валентных колебаний одной из CO связей до значения $\nu_{C=O}$ (1755 и 1670 см $^{-1}$) и уменьшает частоту другой до ν_{C-O} (1345, 1230 см $^{-1}$).

В спектрах комплексов La, Nd для всех стехиометрических соотношений и Eu 1:1 (группа I) наблюдается лишь одна пара полос (~ 1670 и ~ 1345 см $^{-1}$), в спектрах комплексов Pr, Gd, Y и Eu 1:2, 1:3 (группа II) — обе пары полос (~ 1670 см $^{-1}$, ~ 1345 см $^{-1}$ и ~ 1750 , ~ 1230 см $^{-1}$). Можно допустить, что полоса в области 1750 см $^{-1}$ относится к колебаниям связей C=O, атом кислорода которых не вступает в координацию с металлом, а полоса в области 1670 см $^{-1}$ — к колебаниям C=O связей в случае наличия такой координации либо их участия в связывании с водородом. Высокочастотное положение полосы валентных колебаний C=O связи (1750 см $^{-1}$) может обуславливаться влиянием электрических полей близко расположенных ионов хлора на нее [14]. Полосы с частотами 1670, 1345, 1230 см $^{-1}$ характеризуют связи C=O и C—O, участвующие в координации с металлом с разной долей ковалентности.

Таким образом, можно считать, что строение комплексов групп I и II разное. В пределах групп интенсивности и положение полос зависят как от природы РЗЭ, так и от характера окружения. Так, в спектрах комплекса гадолиния 1:1 наблюдаются полосы 1755 см $^{-1}$ (слабая), 1645 см $^{-1}$ (сильная), 1345 см $^{-1}$ (слабая) и 1230 см $^{-1}$ (средняя), комплекса 1:3 — лишь интенсивные полосы при 1755 и 1230 см $^{-1}$.

Меняется и характер полос (положение, форма, интенсивность) внеплоскостных деформационных колебаний групп COO $^-$ в области 700—400 см $^{-1}$. Интерпретация этой области затруднена возможным проявлением здесь колебаний молекул воды.

Полосы колебаний групп NH $_2^+$ наблюдаются в спектрах всех исследованных комплексов. Широкая структурированная полоса в интервале 3100—2700 см $^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями, а полосы при 1585, 1500, 1110 см $^{-1}$ — деформационными колебаниями этих групп. В спектрах большинства соединений эти полосы стабильны по положению. Лишь у комплексов 1:2, 1:3 лантана, 1:1 европия и 1:3 неодима заметны изменения в области 1500 см $^{-1}$: вместо полосы 1500 см $^{-1}$ появились полосы при 1540 и 1480 см $^{-1}$. Одновременное появление полос в области 3220—3340 см $^{-1}$ и усложнение формы полос в области 1660—1630 см $^{-1}$ позволяет предположить наличие в глицинатах названных соединений групп NH $_2$ и их участие в координации с металлом. Относительно координации NH $_2$ групп в комплексах других соединений ничего определенного сказать нельзя, так как появляющиеся в области 3400—3200 см $^{-1}$ слабые полосы могут быть и обертонами.

Сильными в спектрах являются полосы валентных колебаний O—H связей воды. Широкая полоса с максимумом при 3420 см $^{-1}$ указывает на участие водорода OH связи как в межмолекулярном водородном связывании, так и с кислородом карбоксильных групп.

Итак, наличие полос трех типов для колебаний карбоксильной группы в комплексах глицина с РЗЭ (1600, 1420 см $^{-1}$; 1670, 1345 и 1750 см $^{-1}$; 1230 см $^{-1}$) свидетельствует о том, что кислород карбоксильной группы образует с РЗЭ различного типа связи и что структура комплексов различна. Относительно координации РЗЭ с азотом сделаны лишь предварительные выводы, требующие дальнейшего подтверждения.

1. Суханова Л. С., Мартыненко Л. И., Спицын В. И.—ЖНХ, 1970, т. 15, вып. 6, с. 1494.
2. Звягинцев О. В., Гончаров Е. В.—ЖНХ, 1962, т. 8, с. 1880; ЖНХ, 1963, т. 8, с. 349.
3. Суханова Л. С., Мартыненко Л. И., Украинский Ю. М.—ЖНХ, 1969, т. 14, вып. 10, с. 2885.
4. Коган Б. И. Редкие металлы, состояние и перспективы.— М., 1979.
5. Шевченко Л. Л.—Успехи химии, 1963, т. 32, вып. 4, с. 457.
6. Суханова Л. С., Мартыненко Л. И.—ЖНХ, 1969, т. 14, с. 397.
7. Пупликова О. И., Неокладнова Л. Н., Усова О. П., Зарецкий М. В.—ЖОХ, 1978, т. 48, вып. 1, с. 186.
8. Suzuki S., Shimanouchi T., Tsuboi M.—Spectrochimica Acta, 1963, v. 19, p. 1195.
9. Варшавский Ю. С., Илькова Е. Н., Гринберг А. А.—ЖНХ, 1969, т. 8, с. 2659.
10. Аблоу А. В., Чапурина Л. Ф., Проскина И. П.—ЖНХ, 1967, т. 12, с. 499.
11. Алсанов Л. А., Ионов В. М., Кисквеев И. Д.—Коорд. химия, 1976, т. 2, вып. 12, с. 1642.
12. Беляева Т. Ф., Порай-Кошиц М. А., Малиновская Т. И., Алсанов Л. А., Суханова Л. С., Мартыненко Л. И.—Ж. структ. химии, 1969, т. 10, вып. 3, с. 357.
13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.— Мир, 1966.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.— М., 1963.

Поступила в редакцию
23.12.82.

Кафедра биофизики

УДК 621.315.592

М. С. КАМАРА, Е. К. КОХАН, М. Г. ЛУКАШЕВИЧ

ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В [1] нами обнаружено уменьшение отрицательного магнитосопротивления (ОМС) и переход в область положительного (ПМС) в арсениде галлия *n*-типа с концентрацией электронов $(4-30) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при увеличении приложенного к кристаллу электрического поля. Детальное изучение вольтамперных характеристик (ВАХ), температурной и электрополевой зависимости постоянной Холла [2, 3] позволило установить, что нелинейность ВАХ при $T=4,2 \text{ К}$ в предпробойных полях, в которых наблюдается уменьшение ОМС и переход к ПМС, обусловлена перераспределением носителей между примесной зоной и зоной проводимости в электрическом поле. В связи с этим уменьшение ОМС в электрическом поле в рамках расчета [4] было связано с уменьшением концентрации частично локализованных в примесной зоне магнитных центров (локализованных спинов) и электронов.

В данной работе проведен расчет зависимости магниторезистивного эффекта в $n-\text{GaAs}$ от электрического поля в предположении, что в электрическом поле изменяется как величина ОМС так и ПМС.

Изучение ВАХ показало, что увеличение проводимости в предпробойных полях можно описать зависимостью

$$\sigma(E) = \sigma(0) \left(\frac{E}{E_0} \right)^2, \quad (1)$$

где E_0 — поле, начиная с которого наблюдается отклонение от закона Ома.

Величина χ в разных образцах изменялась от 0,5 до 1. Учитывая, что при низких температурах проводимость кристалла определяется носителями зоны проводимости (индекс 1) и примесной зоны (индекс 2), а полное число носителей не изменяется

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2, \quad n = n_1 + n_2 = \text{const} \quad (2)$$