

Prawa rozpadu promieniotwórczego

Prawa rozpadu promieniotwórczego podlegają rozkładowi statystycznemu. Nie można przewidzieć kiedy dany atom ulegnie rozpadowi. W jądrze zachodzą ciągłe zmiany rozkładu energii i w każdej chwili może zdarzyć się konfiguracja implikująca zaistnienie rozpadu promieniotwórczego. Jeżeli odpowiednio duża liczba rozpadów promieniotwórczych jest obserwowana można zaobserwować prawo rozpadu. Aktywność (A) radionuklidu jest jego szybkością rozpadu promieniotwórczego - $\frac{dN}{dt}$ wyrażana równaniem:

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N$$

gdzie: λ jest współczynnikiem proporcjonalności zwanym stałą rozpadu,
 dN – oznacza liczbę atomów, które uległy rozpadowi w czasie dt ,
znak minus oznacza zmniejszenie się liczby atomów wskutek rozpadu promieniotwórczego.

Liczba atomów pierwiastka promieniotwórczego, rozpadających się w jednostce czasu, jest w każdej chwili proporcjonalna do ogólnej liczby atomów tego pierwiastka. Rozdzielając zmienne i całkując (w granicach N_0 , N) otrzymujemy:

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = -\lambda t dt \qquad \ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t$$

lub w postaci wykładniczej

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

gdzie:

N – liczba atomów po czasie t ,

N_0 – początkowa liczba atomów,

λ - stała rozpadu, t – czas.

Okres, po którym liczba atomów pierwiastka zmniejszyła się o połowę nosi nazwę czasu połowicznego rozpadu.

$$N = N_o e^{-\lambda t}$$

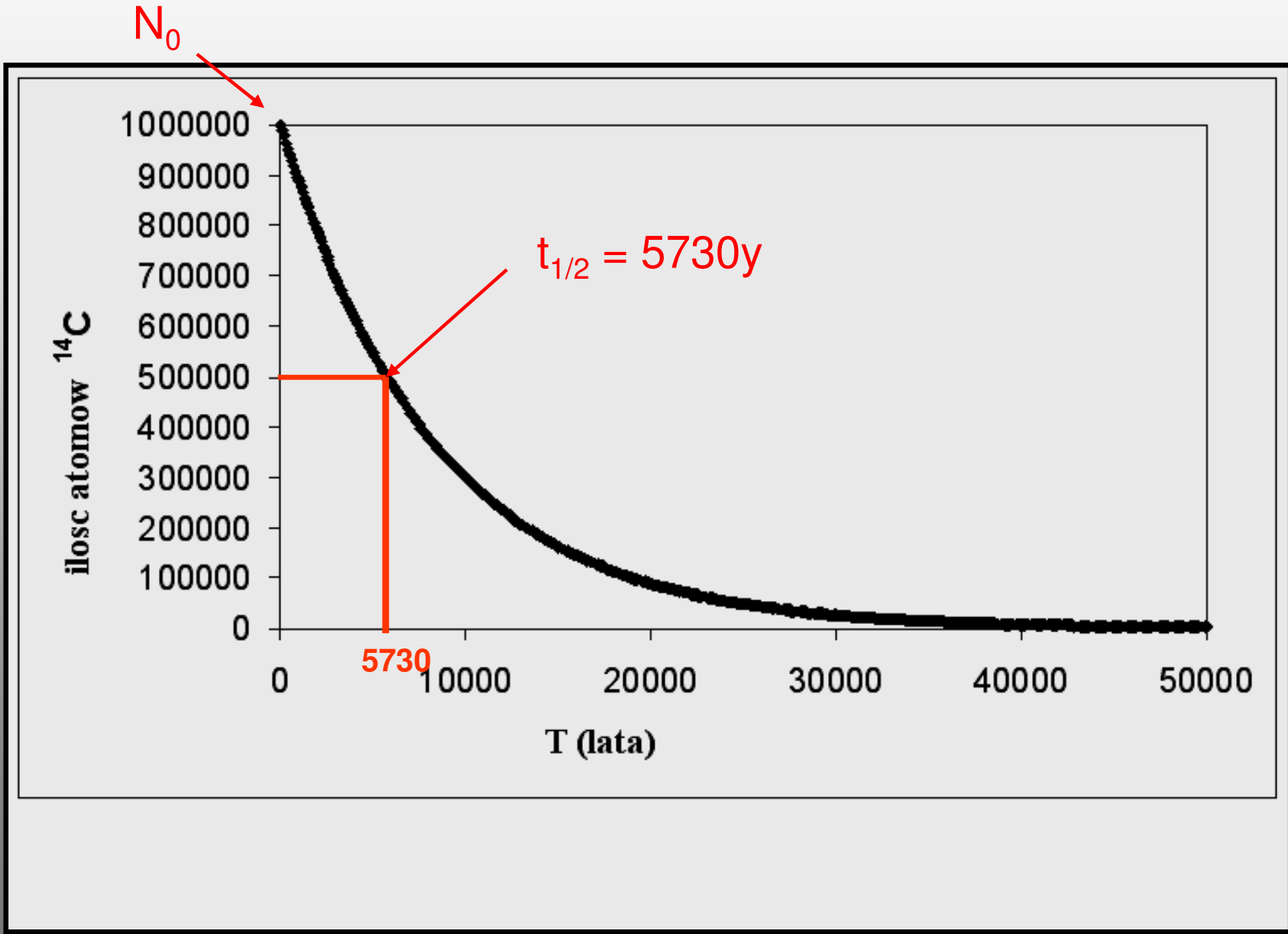
$$N = \frac{N_o}{2}$$

$$\frac{N_o}{2} = N_o e^{-\lambda t_{1/2}}$$

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\lambda t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}$$

$$N_0 \xrightarrow{t_{1/2}} N_0 / 2 \xrightarrow{t_{1/2}} N_0 / 4 \xrightarrow{t_{1/2}} N_0 / 8$$



Jednostką radioaktywności jest w systemie SI bequerel (**Bq**)

1Bq= 1 rozpad/s

Starszą jednostką jednak wciąż stosowaną jest curie (Ci)

1Ci = aktywność (ilość rozpadów/s) 1 g ²²⁶Ra

Czas połowicznego rozpadu ²²⁶Ra

$$t_{1/2} = 1600 \text{ lat} = 5,05 \times 10^{10} \text{ s}$$

$$A = \lambda N_{\text{Ra}}$$

$$1\text{Ci} = \frac{N_{\text{Av}}}{M_{\text{at}}} \times \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{6,03 \times 10^{23} \times 0,693}{226 \times 5,05 \times 10^{10}} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

Aktywność właściwa

$$A_w = \frac{A}{m} \quad (\text{Bq/g})$$

Równowaga promieniotwórcza

nuklid 1 \rightarrow nuklid 2 \rightarrow onuklid 3

np.:



nuklid 1 jest nuklidem macierzystym (mother)

nuklid 2 jest pochodnym (daughter)

nuklid 3 (granddaughter)

Szybkość produkcji (narastania) nuklidu 2 ($\frac{dN_2}{dt}$) czyli rozpadu N_1 jest proporcjonalna do

ilości atomów N_1 i jest równa różnicy szybkości rozpadu nuklidu 1 i rozpadu nuklidu 2

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2$$

Rozwiązując równanie różniczkowe dochodzimy do równania

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1 [1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}]$$

Można wyróżnić następujące przypadki:

$t_{1/2}(1) \gg t_{1/2}(2)$ czyli $\lambda_1 \ll \lambda_2$

wzór upraszcza się do

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1 (1 - e^{-\lambda_2 t})$$

po około $10 \times t_{1/2}$

$$e^{-\lambda_2 t} \rightarrow 0 \quad \text{i} \quad \frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1)}$$

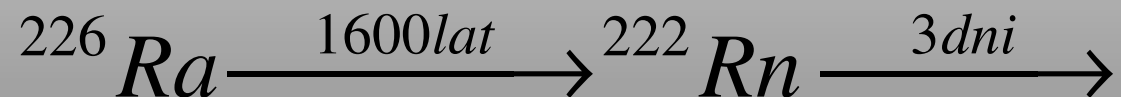
$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1)}$$

Jest ważny i częsty przypadek w pomiarach radiochemicznych np. pomiar ^{137}Cs



aby zmierzyć aktywność ^{137}Cs po wydzieleniu jego z próbki należy odczekać ok. 25 min aż powstanie równowagowa ilość atomów $^{137\text{m}}\text{Ba}$.

Wzór też pozwala na obliczenie czasu połowicznego rozpadu długożyjących izotopów np.

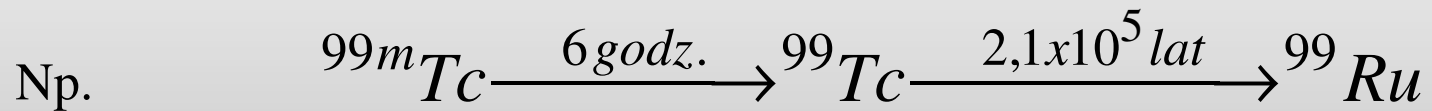


Znając aktywność i $t_{1/2}$ ^{222}Rn możemy obliczyć ilość atomów ^{222}Rn . Znając masę preparatu ^{226}Ra możemy obliczyć jego ilość jego atomów, a ze wzoru czas życia.

$$t_{1/2}(1) \ll t_{1/2}(2) \text{ czyli } \lambda_1 \gg \lambda_2$$

Izotop pochodny ma znacznie dłuższy czas życia niż macierzysty

Nuklid macierzysty zanika i narasta nuklid pochodny. Nie ustala się równowaga promieniotwórcza.



$$t_{1/2}(1) \approx t_{1/2}(2) \text{ czyli } \lambda_1 \approx \lambda_2$$

Przy bardzo zbliżonych czasach rozpadu równowaga silnie zależy, który izotop rozpada się wolniej

Sukcesywna przemiana promieniotwórcza



Równanie

$$\frac{dN_n}{dt} = \lambda_{n-1} N_{n-1} - \lambda_n N_n$$

Rozwiązanie tego równania jest złożone, ale bardzo szybkie numerycznie.

Z rozwiązania tego równania dochodzimy do fundamentalnej zależności że w jakimkolwiek szeregu promieniotwórczym niezależnie od czasu życia poszczególnych nuklidów w stanie równowagi promieniotwórczej aktywności nuklidów są takie same:

$$A(1) = A(2) = A(3) \dots$$

Ilość atomów (moli) pierwiastków promieniotwórczych w szeregu promieniotwórczym w stanie równowagi:

$$\frac{N_1}{N_n} = \frac{T_{1/2}(1)}{T_{1/2}(n)}$$

Datowanie

1. Radionuklidy kosmogeniczne

^{14}C



Promieniowanie kosmiczne powoduje syntezę ^{14}C w atmosferze.

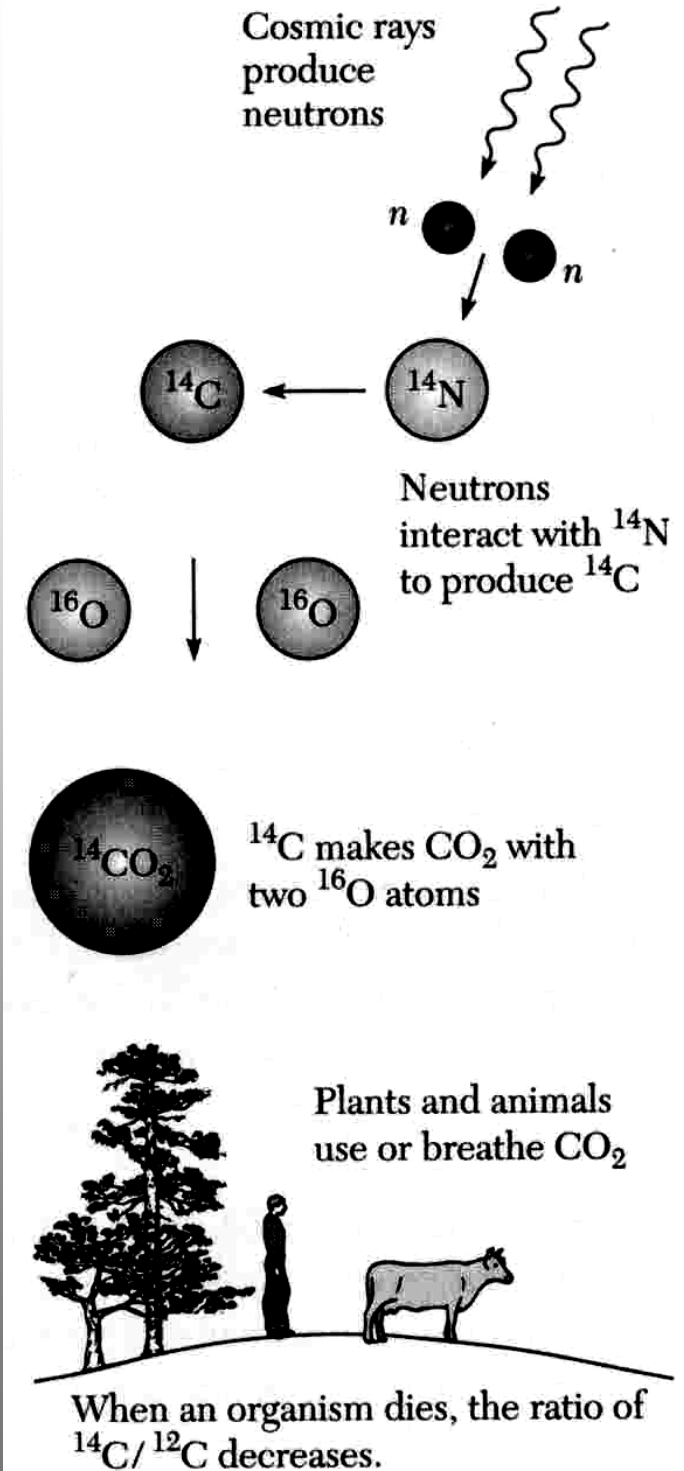
W CO_2 $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C} = 1.2 \times 10^{-12}$ i tyle samo w żywych organizmach

Kiedy organizm umiera nie wymiany C z atmosfera, i stosunek ^{14}C

$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ maleje z czasem:

$$t_{1/2} \text{ } ^{14}\text{C} = 5730 \text{ yr.}$$

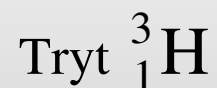
Pozwala na datowanie w zakresie od 1,000 25,000 lat.



Zakłada się, że stężenie ^{14}C w atmosferze jest w zasadzie stałe przez ostatnie 10000 lat i wahało się w zależności od aktywności słońca.

Ostatnio trzeba wziąć pod uwagę także ^{14}C powstały z przemysłu jądrowego oraz zwiększoną produkcję CO_2 zakłócającego równowagę chemiczną.

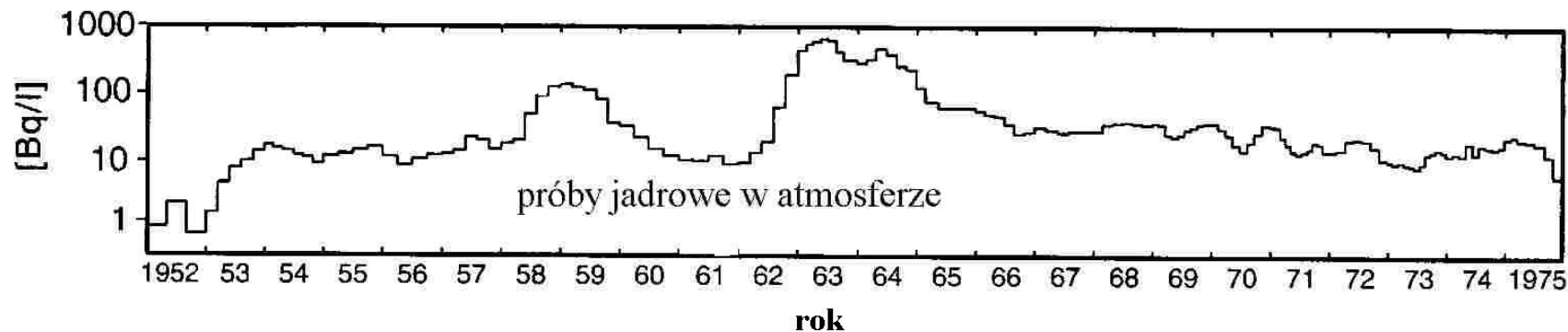
Stosunek $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ mierzy się akcelatorową spektroskopią masową.



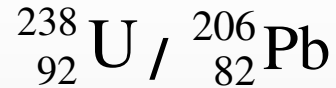
$T_{1/2}=12,43$ lat Okres datowania 0,5-80 lat

Tryt tworzy się w atmosferze w wyniku oddziaływania z promieniami kosmicznymi.

Jednakże jego zastosowanie jest ograniczone ze względu na wybuchy termojądrowe przeprowadzone w atmosferze oraz eksploatację elektrowni jądrowych. Równowaga została silnie zachwiana.

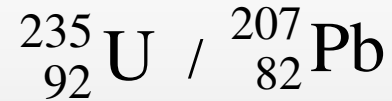


Datowania geologiczne



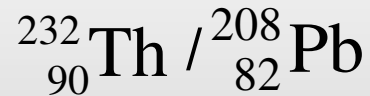
$$T_{1/2}=4,5 \times 10^9 \text{ lat}$$

Okres datowania $> 3 \times 10^7$ lat



$$T_{1/2}=7 \times 10^8 \text{ lat}$$

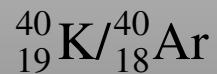
Okres datowania $> 5 \times 10^6$ lat



$$T_{1/2}=1,4 \times 10^{10} \text{ lat}$$

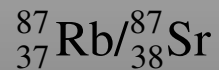
Okres datowania $> 3 \times 10^8$ lat

W datowaniu skał wykorzystuje się stosunek powstałych z rozpadu izotopów ołowiu



$$T_{1/2}=4,8 \times 10^{10} \text{ lat}$$

Okres datowania $> 5 \times 10^8$ lat



$$T_{1/2}=1,3 \times 10^9 \text{ lat}$$

Okres datowania $> 3 \times 10^7$ lat

Można obliczyć wiek skorupy ziemskiej na podstawie składu izotopowego minerału uranitu (61,14% U, 18,1% Pb). Ponieważ masa atomowa ołowiu w uranicie wynosiła 206,06 jest więc równa masie atomowej ^{206}Pb . Można więc przyjąć, że cały ołów pochodził z rozpadu uranu. Stała rozpadu ^{238}U – $1,62 \times 10^{-10}$ lat.

$$\text{Liczba moli uranu w 100 g} = \frac{61,14}{238} = 0,25689$$

$$\text{Liczba moli ołowiu w 100 g} = \frac{18,1}{206} = 0,087864$$

Liczba atomów ^{238}U w czasie pomiaru $N = 0,25689 \times N_A$

Początkowa liczba atomów ^{238}U równa jest liczbie atomów ^{238}U w czasie pomiaru + ilość atomów powstałego z rozpadu ^{206}Pb

$$N_0 = (0,25689 + 0,087864) \times N_A$$

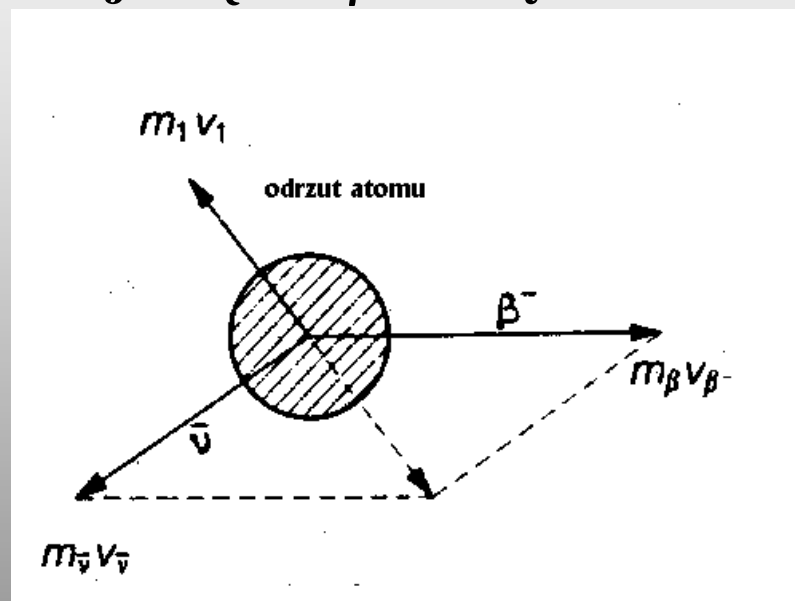
Z wzoru na rozpad
$$\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda t}$$

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{N}{N_0} = \frac{2,303}{1,62 \times 10^{-10}} \log \frac{0,25689 N_A}{0,34474 N_A} = 1,82 \times 10^9 \text{ lat}$$

Efekt chemiczny reakcji jądrowych

Energia wiązań atomów w cząsteczce jest rzędu 40-400 kJ mol⁻¹ (0,4-4 eV) a energia rozpadów jądrowych jest rzędu MeV i część energii rozpadu jest przekazywana atomom jako energia odrzutu czy wzbudzenia. Reakcje jądrowe mogą powodować rozerwanie wiązań.

Dla emisji cząstki β^- i antyneutrino elektronowego



Ze stałości zachowania momentu pędu mamy:

$$\vec{m}_\nu \vec{V}_\nu + \vec{m}_\beta \vec{V}_\beta = \vec{m}_a \vec{V}_a$$

$$E_\beta m_\beta = E_a m_a$$

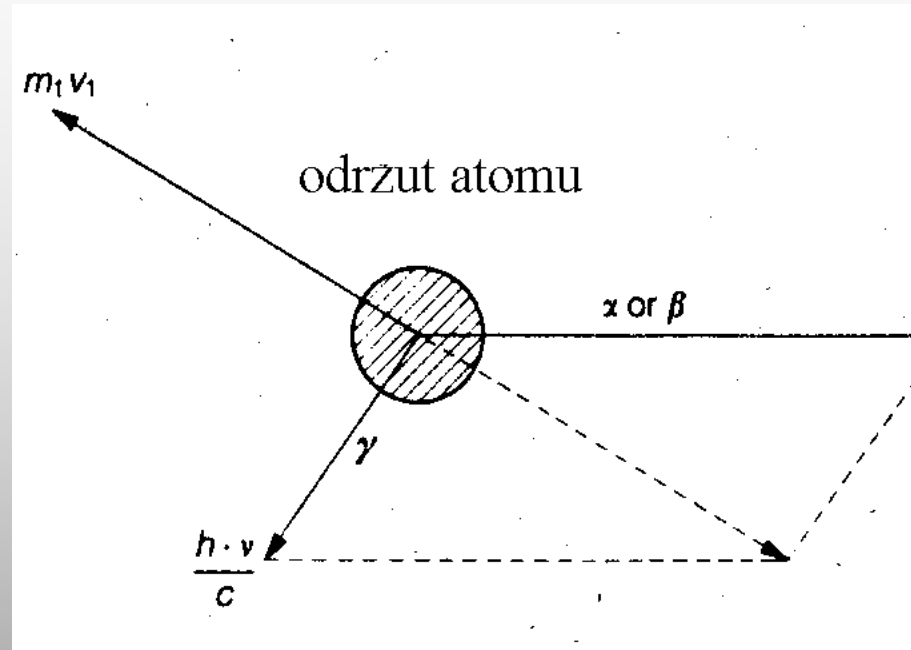
Gdy cząstka ma prędkość zbliżoną do prędkości światła otrzymujemy po uwzględnieniu poprawki relatywistycznej:

$$E_1 = \frac{m_2^0}{m_1} E_2 + \frac{E_2^2}{2m_1 c^2}$$

Emisja kwantu γ :

$$E_1 = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2}$$

Emisja cząstki α lub β i kwantu γ



Energie odrzutu przy emisji p, n i α oraz e^- i e^+ mogą być na tyle duże, że wiązania ulegają rozerwaniu. Gdy emitowany jest kwant γ energia jest za mała aby rozerwać wiązania chemiczne.

Efekty wzbudzenia

Reakcja jądrowa może wzbudzić powłoki elektronowe atomu poprzez:

- energię odrzutu
- zmianę liczby atomowej wskutek rozpadu
- wychwyt elektronu lub przemianę wewnętrzną jądra

Gdy energia odrzutu jest duża, część elektronów nie podąża za jądrem i następuje jonizacja.

Atomy odrzutu po zerwaniu wiązań z cząsteczką poruszają się z dużą prędkością w ośrodku zawierającym atomy i cząsteczki. Atomy odrzutu przenikają powłoki elektronowe ulegają spowolnieniu wskutek jonizacji i wzbudzenia atomów środowiska. Mogą zachodzić reakcje nieosiągalne w innych warunkach.

W przemianie α powstaje jądro $Z' = Z - 2$, mamy dwa nadmiarowe elektrony, które mogą być emitowane.

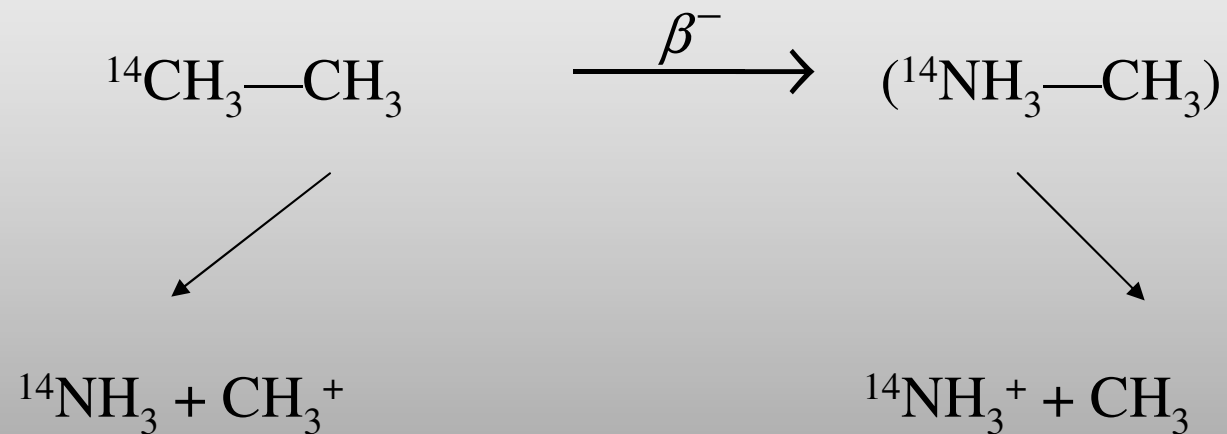


W skutek zmniejszania się ładunku jądra następuje ekspansja elektronów położonych blisko jądra. W przemianie α efekty związane ze wzbudzeniem są znacznie mniejsze niż efekty odrzutu jądra.

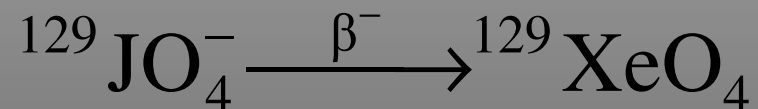
W skutek zmniejszania się ładunku jądra następuje ekspansja elektronów położonych blisko jądra. W przemianie α efekty związane ze wzbudzeniem są znacznie mniejsze niż efekty odrzutu jądra.

W przemianie β rozpad cząsteczki w wyniku odrzutu jest możliwy jedynie w przypadku bardzo lekkich atomów i wysokiej energii cząstek β . W innych przypadkach energia odrzutu wynosi ułamki eV co nie wystarcza do rozerwania wiązań.

W przemianie β^- lub wychwycie elektronu $Z'=Z+1$. Mamy niedomiar jednego elektronu na wewnętrznym orbitalu. Elektrony spadają na ten orbital z bardziej zewnętrznych powłok, następuje emisja promieniowania X i emitowane są elektrony **Augera**. Zmiana Z w wyniku rozpadu β^- powoduje, że atom znajduje się w niezwykłym otoczeniu np.

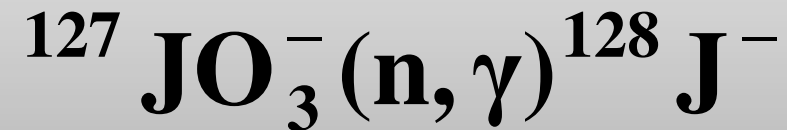


W ten sposób otrzymano tlenowe połączenia Xe



Efekt Szilarada-Chalmersa

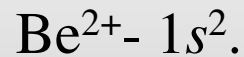
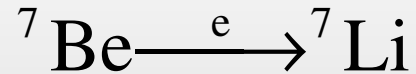
Reakcje atomów gorących pozwalają otrzymać beznośnikowe izotopy. Po naświetleniu neutronami izotop w wyniku reakcji odrzutu lub wzbudzenia atomu znajduje się w innej formie niż nuklid macierzysty i może być wydzielony metodami chemicznymi. Np.:



Wpływ wiązania chemicznego na rozpad jąder

Wpływ otoczenia elektronowego najłatwiej zauważyć w przypadku wychwytu elektronowego lekkich atomów.

Dla ${}^7\text{Be}$.



Gęstość elektronów $1s$ w jądrze zmienia się w zależności od otoczenia.

Zmiana $\Delta t_{1/2}/t_{1/2} \times 10^3$ dla różnych związków ${}^7\text{Be}$ w porównaniu z ${}^7\text{Be}$ metalicznym

związek	$\Delta t_{1/2}/t_{1/2} \times 10^3$
BeS	+5,3
$\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$	+2,3
Be(metal)	0
BeO	-1,4
BeF ₂	-12,0
BeBr ₂	-16,2

Bardzo duży efekt obserwowano dla konwersji wewnętrznej $^{235\text{m}}\text{U}$ ($t_{1/2}=26,1$ min). Poziom wzbudzenia jądra $^{235\text{m}}\text{U}$ jest jedynie o 68 eV wyższy niż poziom podstawowy. Mogą więc ulegać konwersji jedynie elektrony o małej energii wiązania - z orbitali 6s, 7s, 6p, 5f i 6d. Energia tych elektronów będących walencyjnymi silnie zależy od otoczenia chemicznego

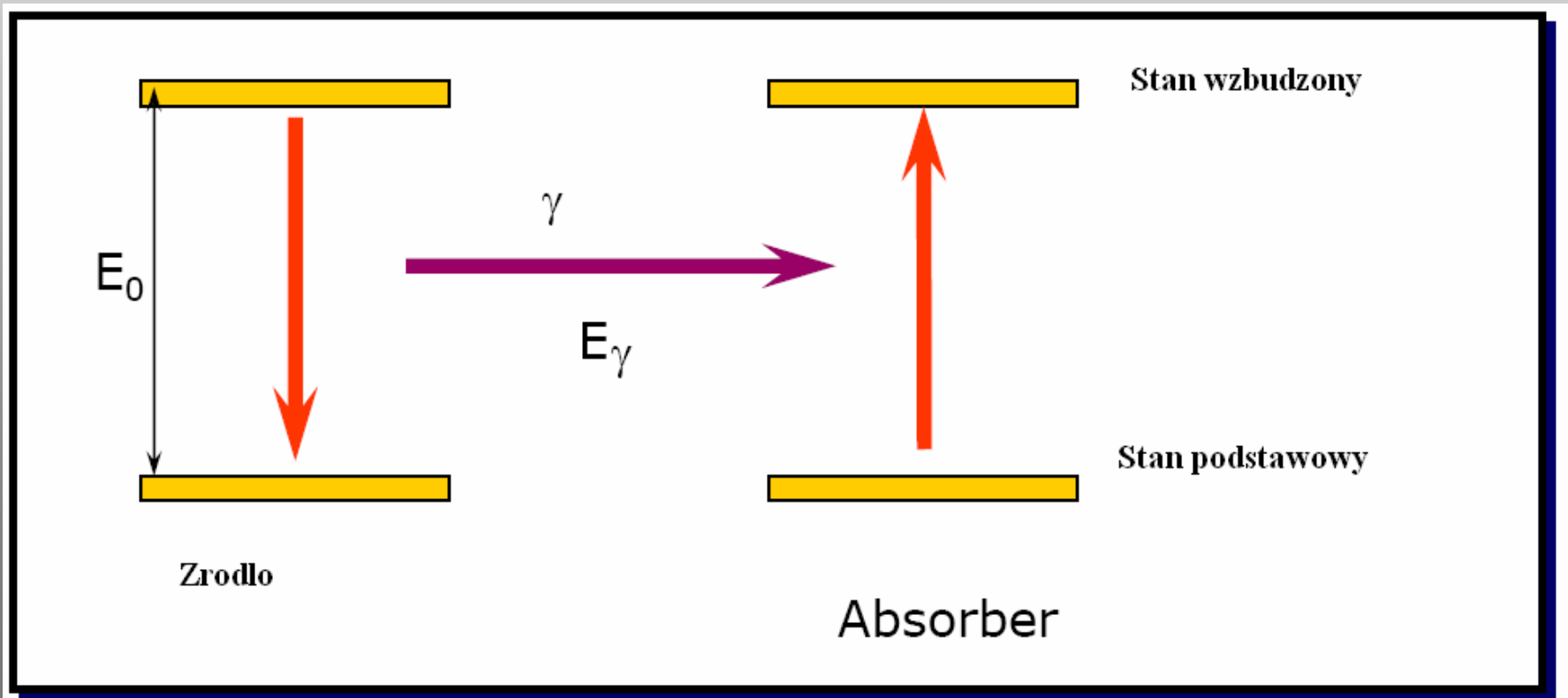
Związek	$t_{1/2}$ (min.)
$^{235\text{m}}\text{UC}$	26,2
$^{235\text{m}}\text{UO}_2$	24,7

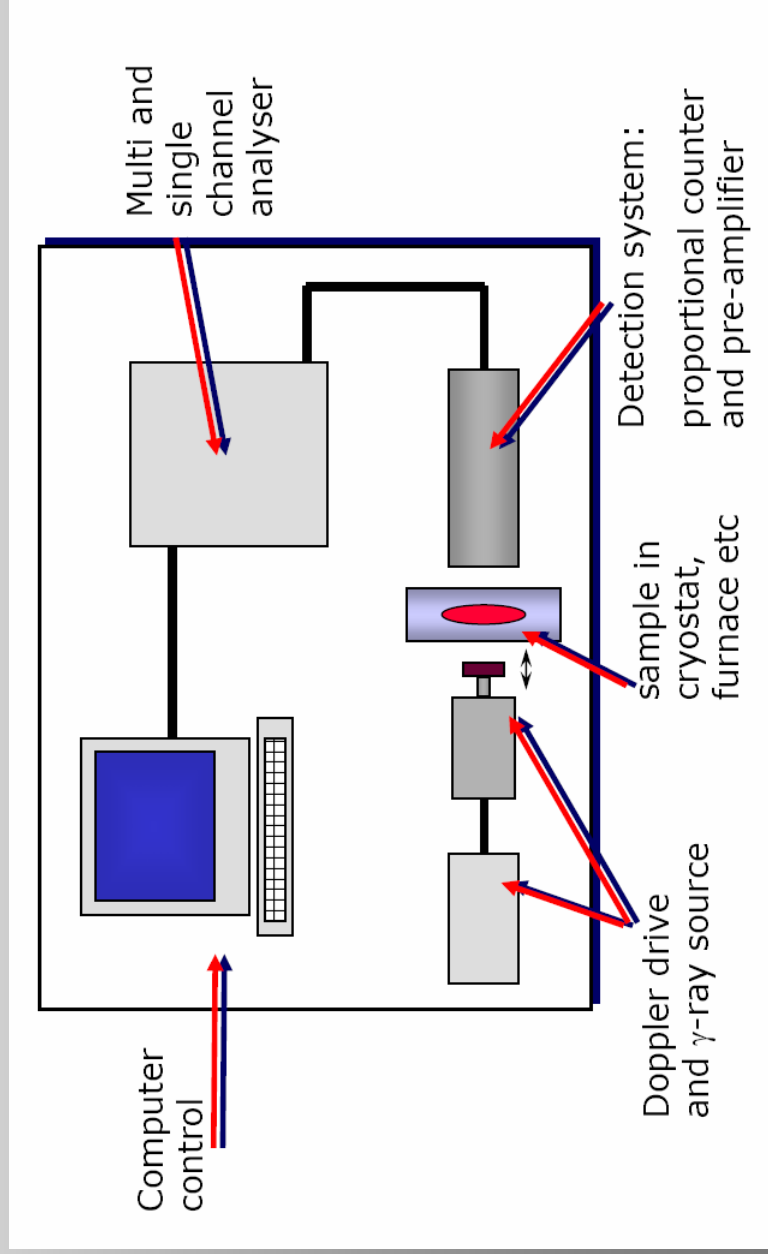
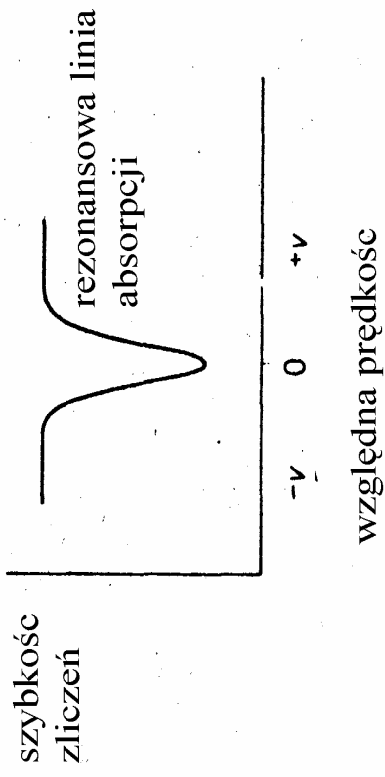
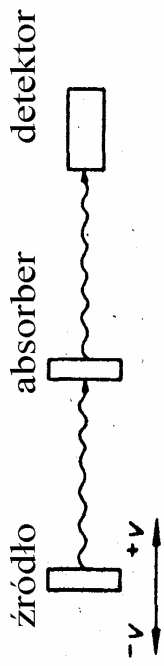
Efekt Mössbauera

Spektroskopia Mossbauera opiera się na zjawisku rezonansowej absorpcji kwantu gamma przez jądra atomowe.

Np. ^{57}Fe ma stan wzbudzony wyższy o 14,4 keV od podstawowego i emituje kwanty γ o tej energii. Kwanty γ o tej samej energii są pochłaniane przez inne atomy Fe w stanie podstawowym.

Aby mógł zajść rezonans atom $^{57\text{m}}\text{Fe}$ źródła nie może ulegać odrzutowi gdyż zmniejszyła by się energia γ .





W krystalicznym ciele stałym atom Fe jest związany i nie ulega odrzutowi.

Otoczenie elektronowe jądra może wpływać na poziom rezonansowy.

Jeżeli otoczenie chemiczne atomu źródła i adsorbenta jest różne nie może zajść rezonans.

Ponieważ wpływ otoczenia elektronowego na poziomy rezonansowe jądra jest bardzo mały, do zajścia rezonansu wystarczy powoli przesuwać źródło względem adsorbenta aby dodać energię kinetyczną fotonu (ΔE_γ). Szybkość przesuwu źródła jest tzw przesunięciem izomerowym - δ . Wielkość δ zależy od otoczenia elektronowego – stopnia utlenienia, ligandów etc.

Nuklidy mogące być źródłami w spektroskopii Mossbauera muszą mieć czasy życia stanu wzbudzonego rzędu nanosekund. Energia fotonu nie może przekraczać 100eV.

Najpopularniejszym źródłem jest ^{57}Co rozpadający się do $^{57\text{m}}\text{Fe}$ ($t_{1/2}=98\text{ns}$). Adsorbentem jest naturalne żelazo o zawartości 2,17% ^{57}Fe .

Spektroskopia Mossbauera związków Np na różnych stopniach utlenienia.

Związek	Stopień utlenienia Np	δ mm s ⁻¹
Li ₅ NpO ₆	+7	70
K ₃ NpO ₂ F ₅	+6	47
NpO ₂ (OH)	+5	18
NpF ₄	+4	5
NpF ₃	+3	-41

Izotopy Mossbauerowskie

																		He ²																											
Li ³		Be ⁴																B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰																						
Na ¹¹		Mg ¹²																Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸																						
K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶																												
Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴																												
Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	La ⁵⁷	Hf ⁵⁸	Ta ⁵⁹	W ⁶⁰	Re ⁶¹	Os ⁶²	Ir ⁶³	Pt ⁶⁴	Au ⁶⁵	Hg ⁶⁶	Tl ⁶⁷	Pb ⁶⁸	Bi ⁶⁹	Po ⁷⁰	At ⁷¹	Rn ⁷²																												
Fr ⁷³		Ra ⁷⁴		Ac ⁷⁵														Th ⁷⁶		Pa ⁷⁷		U ⁷⁸		Np ⁷⁹		Pu ⁸⁰		Am ⁸¹		Cm ⁸²		Bk ⁸³		Cf ⁸⁴		Es ⁸⁵		Fm ⁸⁶		Md ⁸⁷		No ⁸⁸		Lw ⁸⁹	



Latwe do badania



trudniejsze



b. trudne