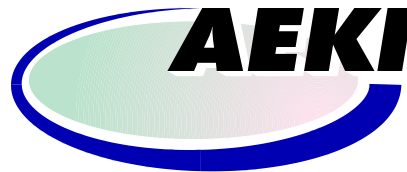


A sugárkémia alapjai

Schiller Róbert

ELFT Sugárvédelmi Szakcsoport
XXXVI. Sugárvédelmi Továbbképző Tanfolyam

*2011. május 3.
Hajdúszoboszló*



ANTOINE H. BECQUEREL

On radioactivity, a new property of matter

Nobel Lecture, December 11, 1903

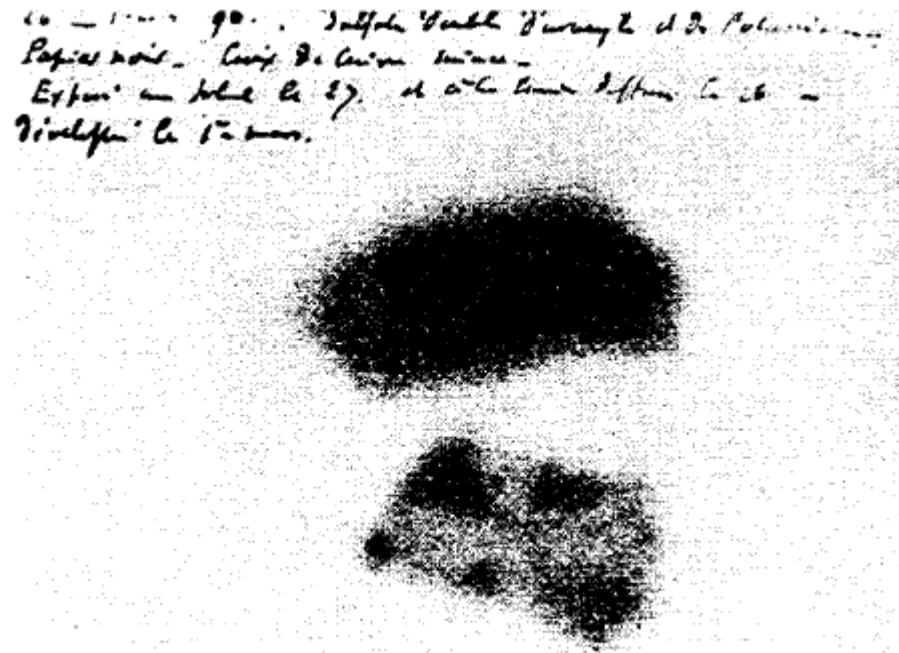


Fig.1.

Az áttekintés áttekintése

Miért nem csodálkozunk?

Energia közlés hatására kémiai átalakulás.

Miért csodálkozunk?

Hatalmas, MeV nagyságrendű energia adagok hatására
eV rendű átalakulás.

Ez azért van, mert ...

... röviden, mert ennyi fér a molekulába. A többi elröpül.

Nincs nukleáris reakció, nem magkémia!

A fizikai kémiai lényeg: **nem-Boltzmanni kémia**

Boltzmanni kémia: $p_i = e^{-\varepsilon_i/kT}$

$$\langle \varepsilon_i \rangle = f \frac{1}{2} kT$$

Nem-Boltzmanni kémia:

Egyes szabadsági fokok energiája sokkal nagyobb, mint a
termikus várható érték.

Ilyen még: fotokémia, forróatom kémia, plazma kémia,
sőt, még az elektrokémia is.

A nehéz ionok, γ -fotonok mind elektronokat váltanak ki a közegben (γ : fotoeffektus, Compton-effektus, párkeltés).

Az elektronok energiájuk nagy részét Coulomb kölcsönhatásban adják át a közeg atomjainak, molekuláinak.

Optikai közelítés – mintha fehér fény érné a közeget.

Az abszorpciós spektrummal áll kapcsolatban az energia elnyelés.

Sugárzások fajtái, forrásai

α ^{210}Po ($E=5,3$ MeV)

β ^{90}Sr ($E_{\text{max}}=2,18$ MeV, $\langle E \rangle=0,765$ MeV)

Gyorsítók: van de Graaff, LINAC, etc.

γ ^{60}Co ($E=1,1; 1,3$ MeV, $\langle E \rangle=1,25$ MeV)

A korpuszkuláris sugárzás energiavesztése:

$$\text{LET} = -\frac{dE}{dx} = \frac{e^4 z^2}{8\pi\epsilon_0^2 E} \frac{M}{m_e} n_e \ln \frac{4Em_e}{MI_n}$$

$$-\frac{dE}{dx} \approx \propto \frac{Mz^2 n_e}{E}$$

Bragg-görbe:

Ionok mennyisége a
mélység függvényében

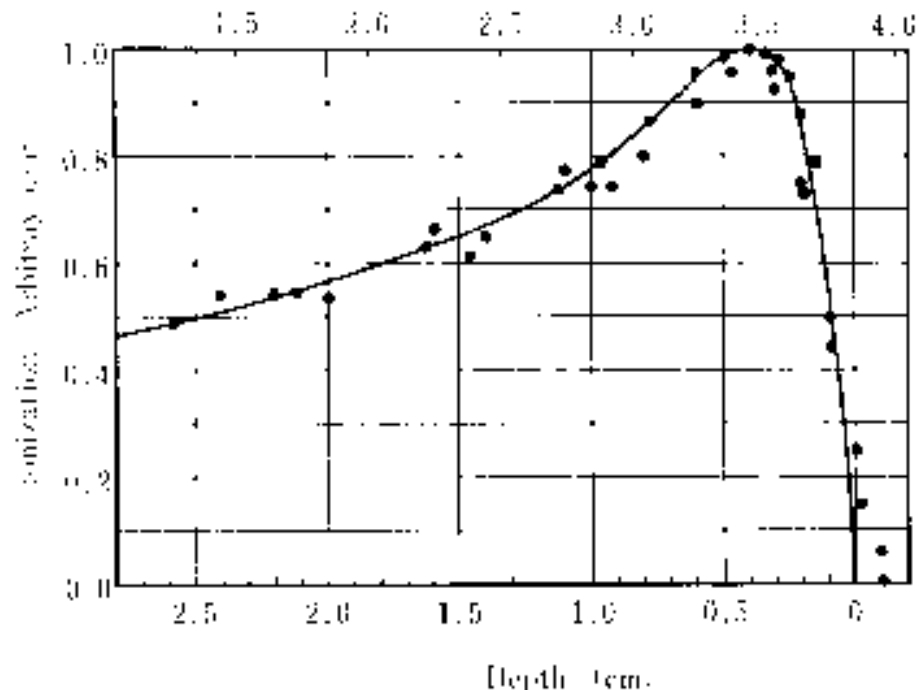
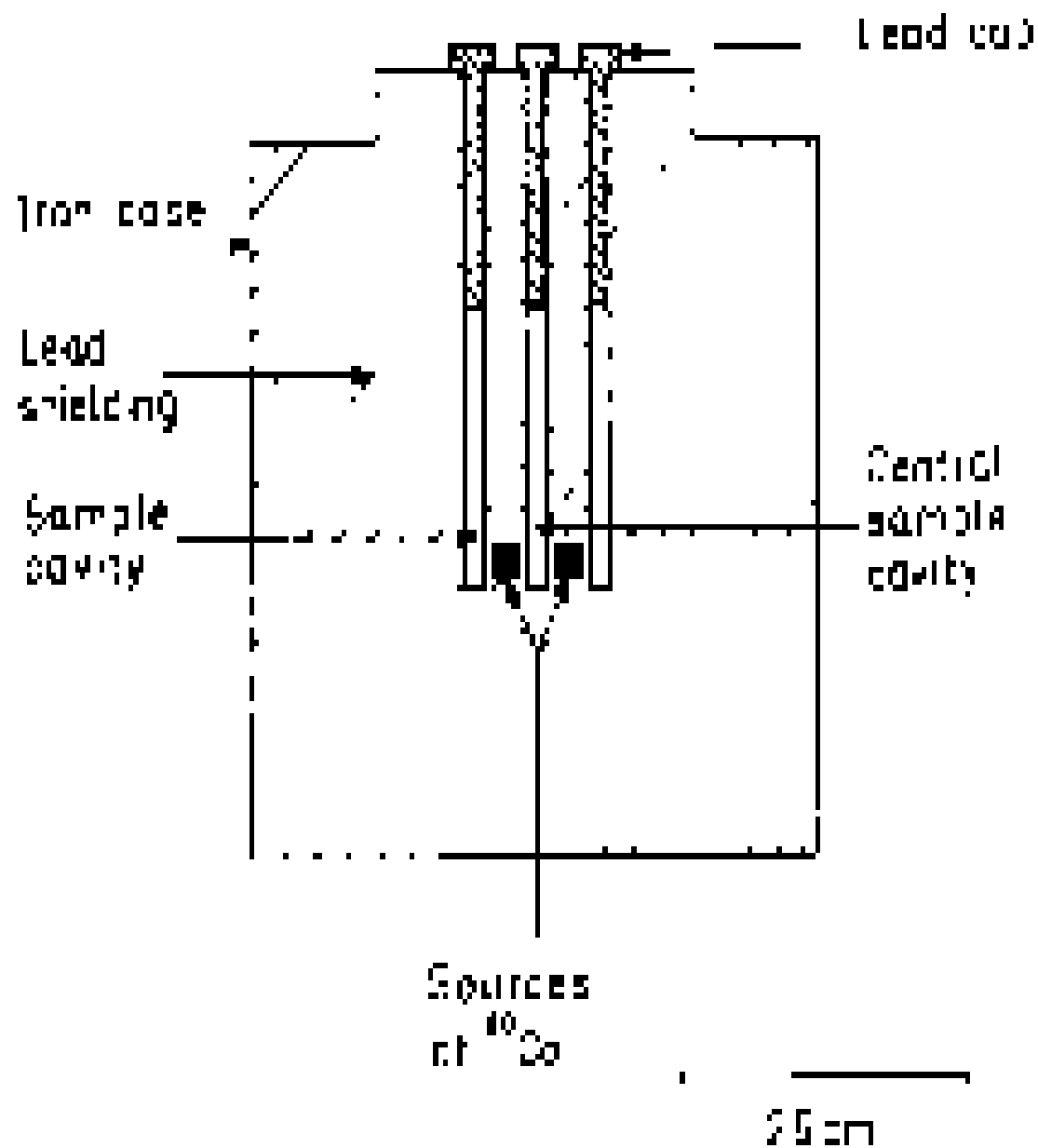
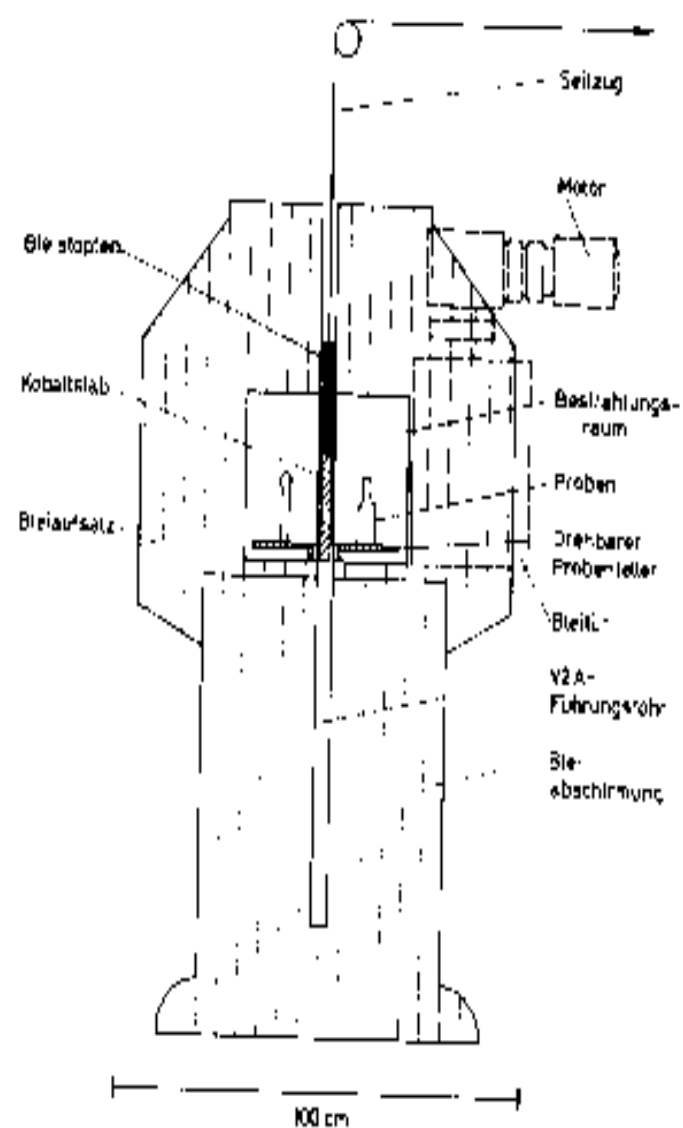
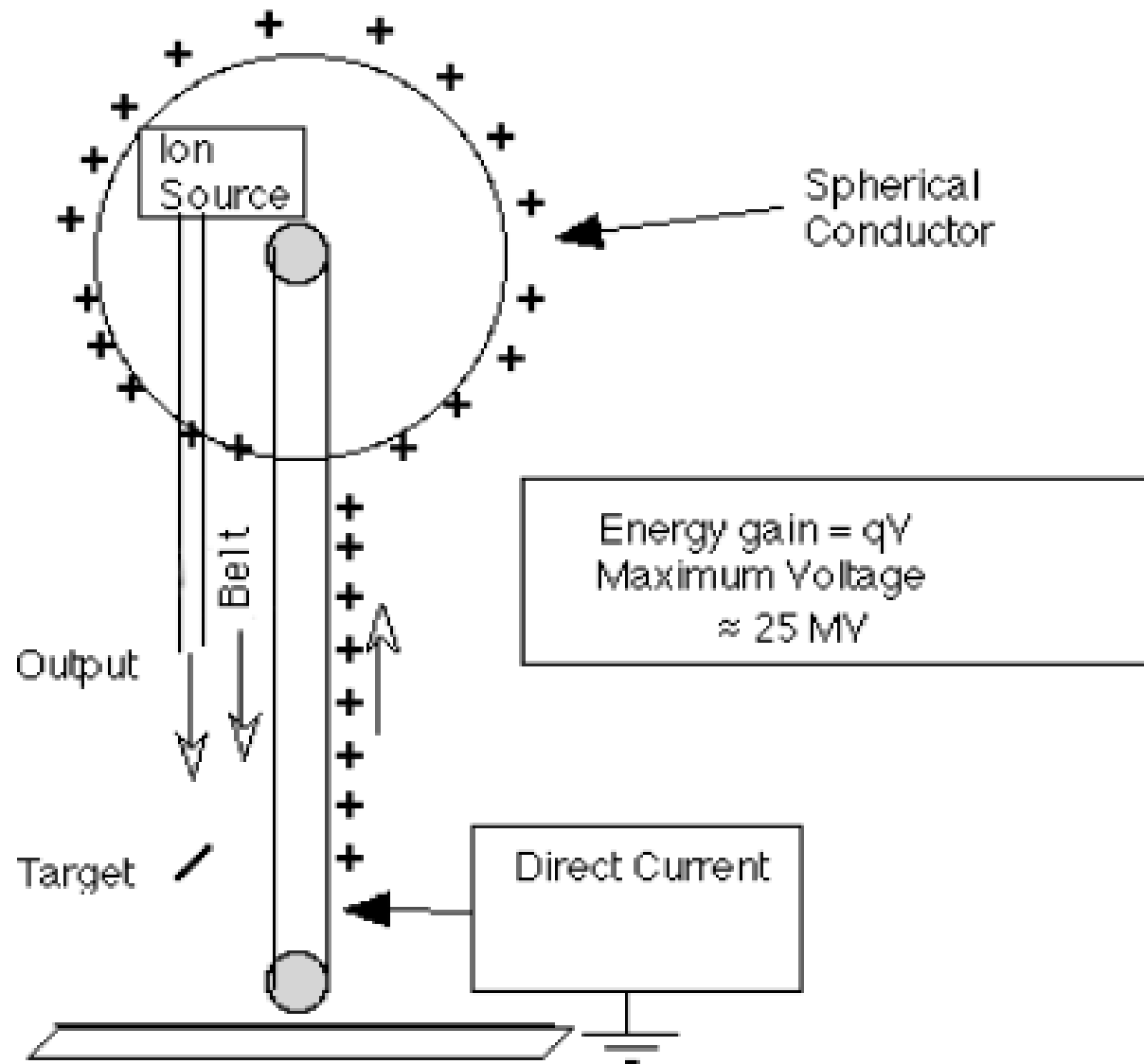
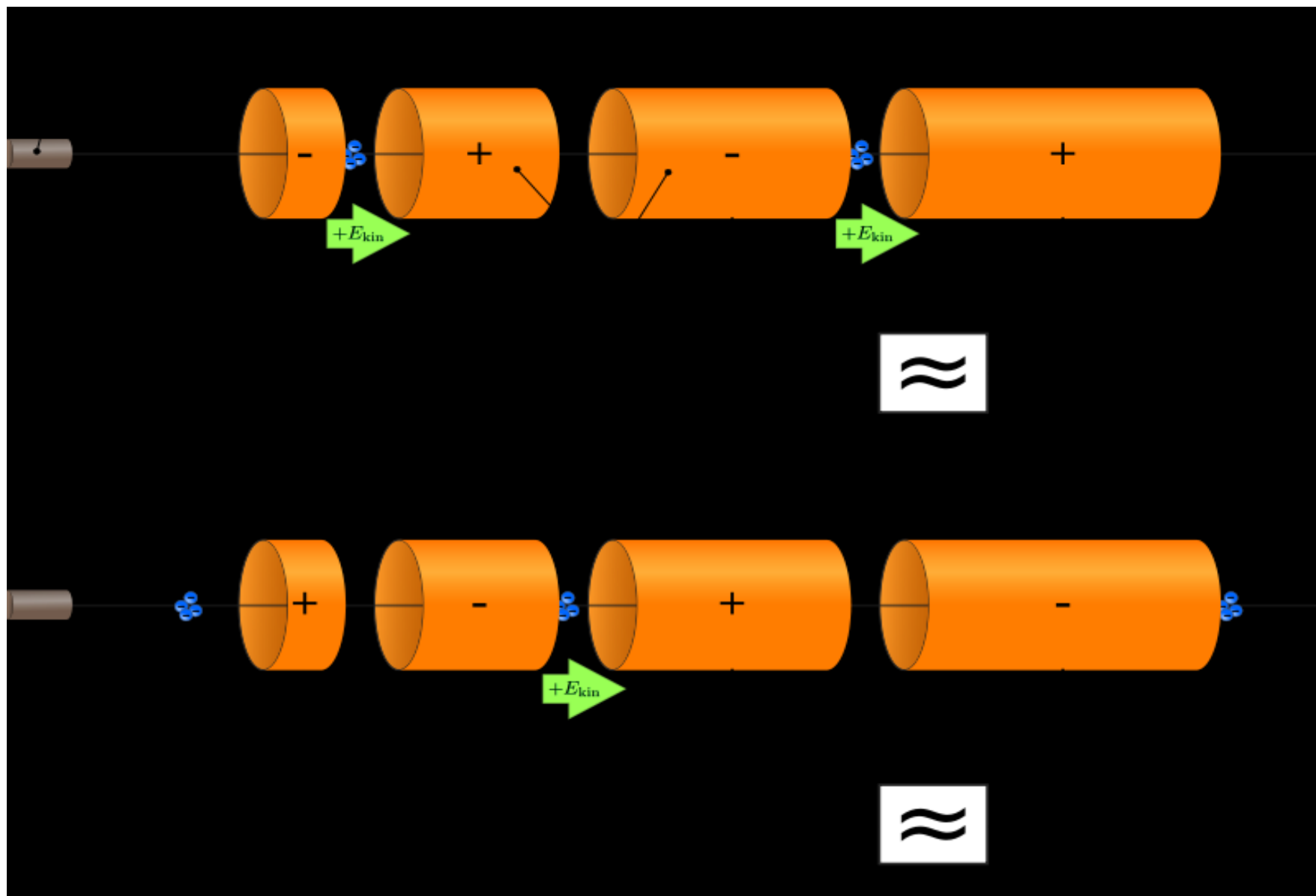


FIGURE 1.36. The ionization yield by α particles as a function of residual range in air.²²









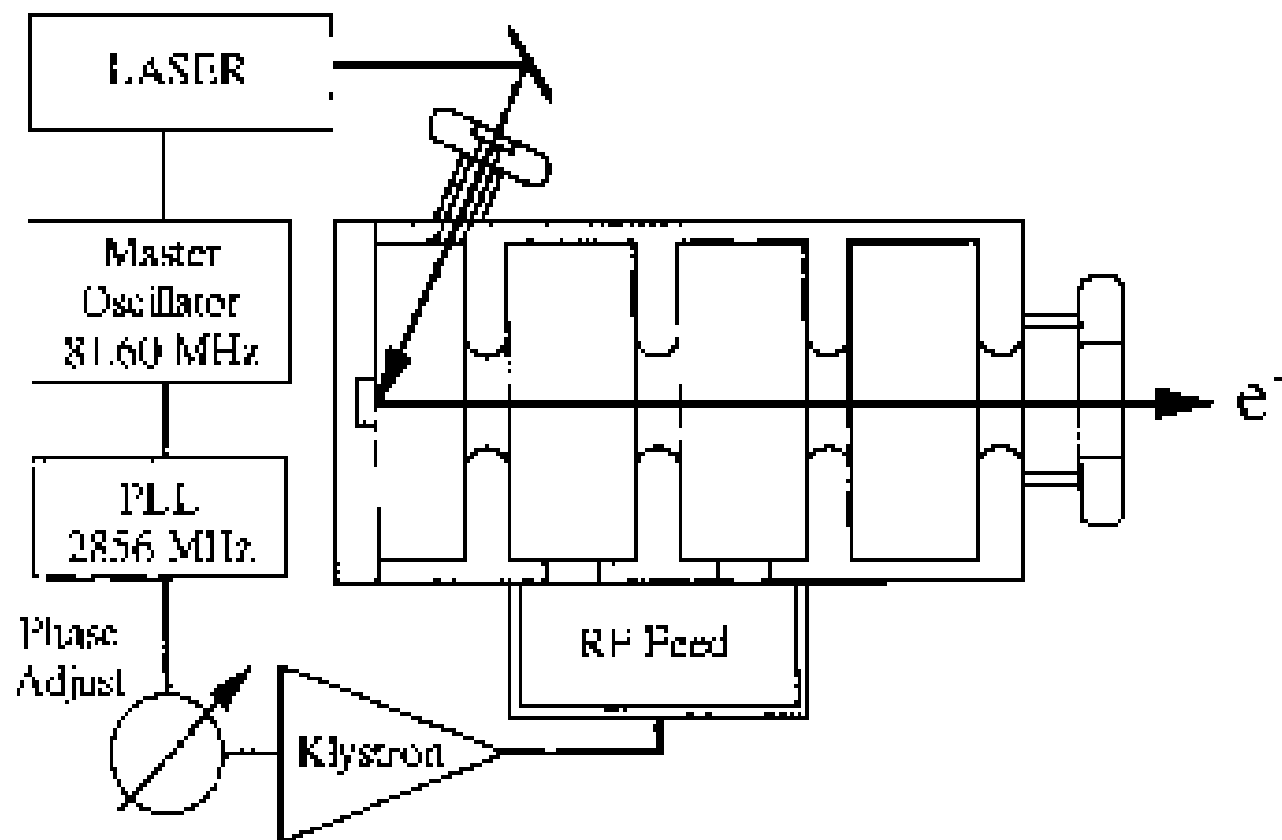


Figure 2. Schematic representation of an S-band RF Photocathode electron gun injector system. In actuality, the accelerator is about 30 cm long

Kémiai dozimetria:

A sugárzás kémiai átalakulást vált ki, pl. $\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{\text{gamma}} \text{Fe}^{3+}$

Az átalakult anyagmennyiség arányos az elnyelt energiával
(ha kicsi ez az energia).

$$G = \frac{\text{anyagmennyiség}}{\text{elnyelt energia}} = \frac{\text{koncentráció}}{\text{ dózis}}$$

$$[G] = (\text{darab ion})/(100 \text{ eV}) = 0,1039 \text{ } \mu\text{mol/Joule}$$

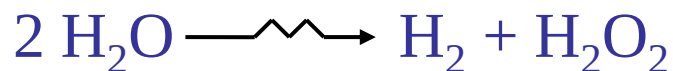
Az „első” kémiai dozimétert ionizációval hitelesítették.

Fricke doziméter: $10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Fe}^{2+}$ - 0,8 normál kénsavban

Minta és doziméter alakja, térfogata egyezze meg!

Valami a víz sugárkémiaiájáról:

„A rádium emanációja az egyik leghatásosabb, ha éppen nem a leghatásosabb kémiai ágens, amely csak létezik a természetben. Minden ismert anyag közül ennek a legnagyobb a potenciális energiája: egy köbcentiméterében három milliószor annyi hő van, és ennyi is szabadul fel belőle, mint amennyi egy ugyanekkora térfogatú, két rész hidrogént és egy rész oxigént tartalmazó elegyben van.” Ramsay (1907)

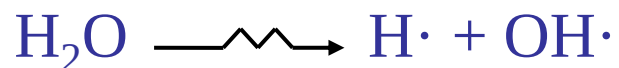


Oldott anyagok reakciói:



Ok? Mechanizmus?

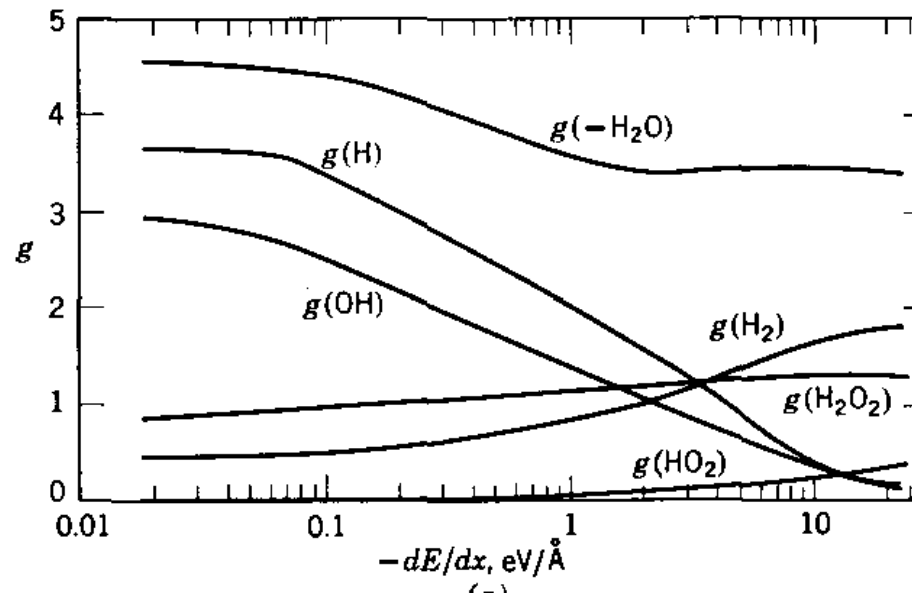
A régi, hagyományos magyarázat:



Miért nem bomlik a tiszta víz?

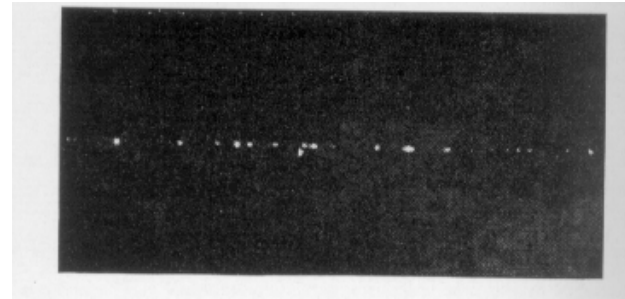
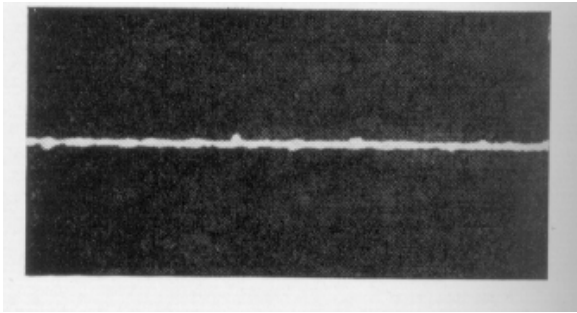


Képes-e az előző reakció vázlat többre, mint amire kitalálták?



A LET hatása a sugárkémiai folyamatokra.

Diffúzió vezérelt kinetika



Nehéz ion ködkamra nyoma

Gyors elektron ködkamra nyoma

A sugárzás termékei nem oszlanak el egyenletesen a térben,
diffúzió, rekombináció és kémiai reakció egyszerre megy végbe.
Ez régi feladat.

Gyökdiffúziós elmélet

Koncentráció változás diffúzió *és* kémia reakció miatt.

Semleges gyökök, tehát vonzás, taszítás a részecskék közt nincsen.

Annyi egyenlet, ahány fajta gyök.

LET hatás a kezdeti feltételt megszabó, eltérő geometriák
következménye

Jó lett ez, de ... hol a töltés?

A régi elképzelés szerint:



De ennek ellentmond egy analógia:



SOME ASPECTS OF THE RADIATION CHEMISTRY OF ORGANIC SOLUTES

BY GABRIEL STEIN

Highland Park, USA, 1951

ALLEN: Do I understand you think that irradiated ammonia ought to turn blue if it is pure?

PLATZMAN: More than that. I think irradiated water does turn blue and we just don't see it.

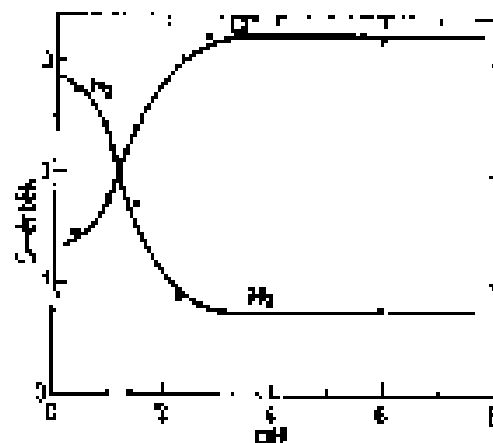
ALLEN: The fact is that irradiated ammonia does not turn blue enough to see, whereas if you dissolve sodium in it there is no question about it.

PLATZMAN: It is a question of the recombination time.

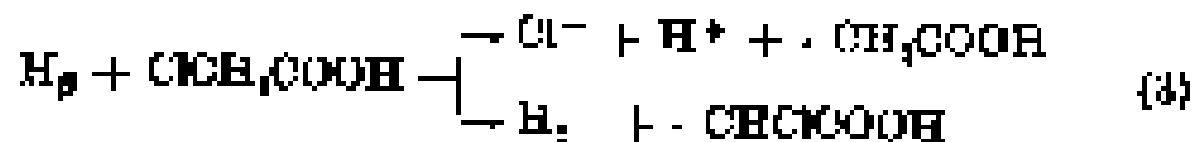
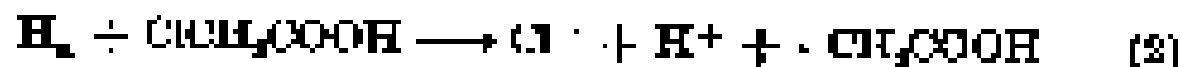
ALLEN: The sodium is the thing that stabilizes it.

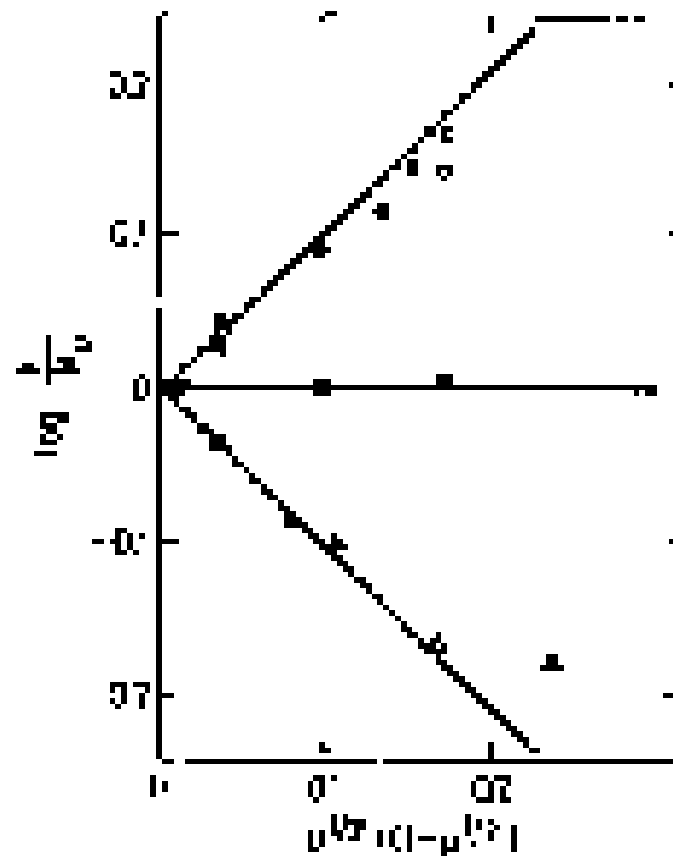
PLATZMAN: No. It is the absence of reactive positive ions. The point is that if you irradiate you have the reactive NH_3^+ ions.

Ok a gyanúra: két fajta „H-atom”?



I. ábra. A Cl^- és H_2 közötti beugázott vízes klór-érték-
-oldatokban a pH függvényeként [15]



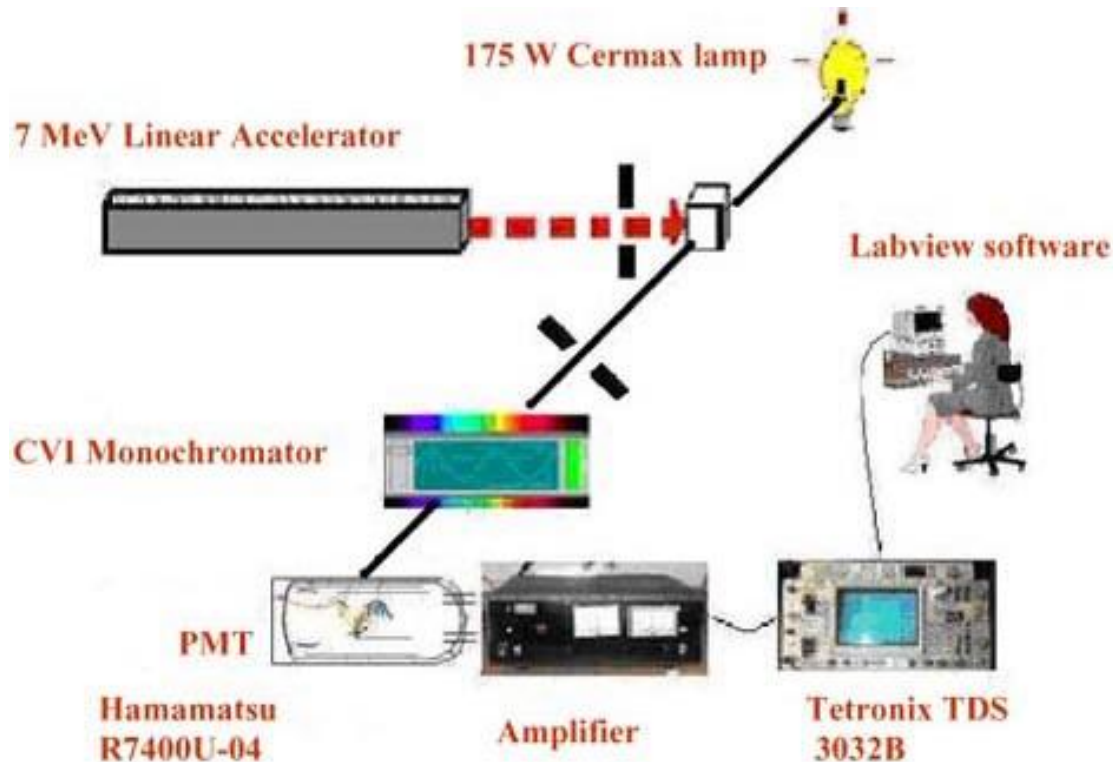


3. ábra. A koncentráció (μ) hatása az α_2 reakciótermék mennyiségi állandóira.

A reakciók: $\text{O} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{NO}$; ΔH° , k_2 a $\mu = 0$ esetre vákuumban értik [18]

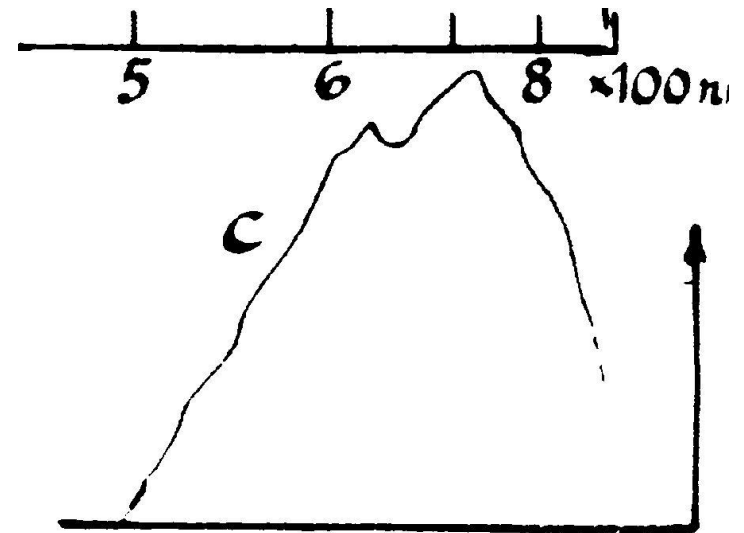
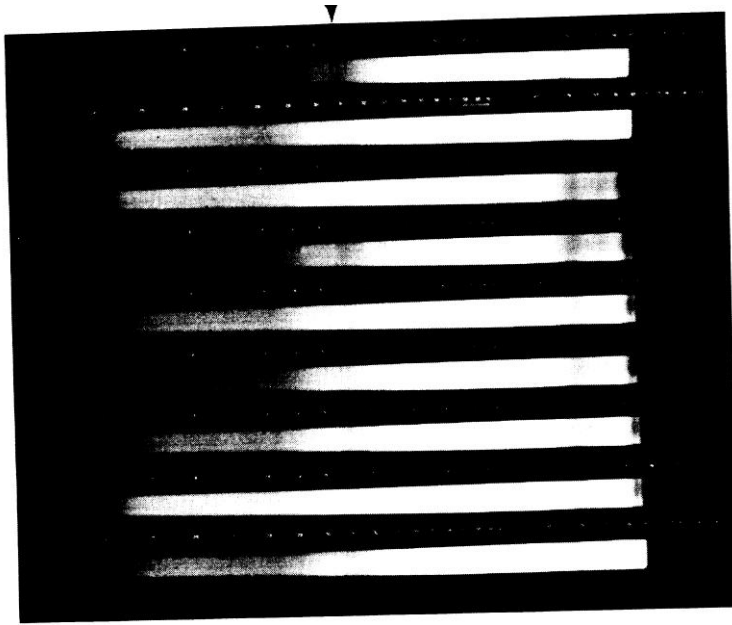
Impulzus radiolízis (a flash fotolízis testvére)

Erre kellenek az impulzus gyorsítók, minél rövidebb impulzussal



Például egy nem igazán modern darab: Pune (India) 2006

A hidratált elektron első spektruma (Hart és Boag, 1962)



Ilyen színeképet vártak.

és első kinetikus görbéje (Keene, 1963)

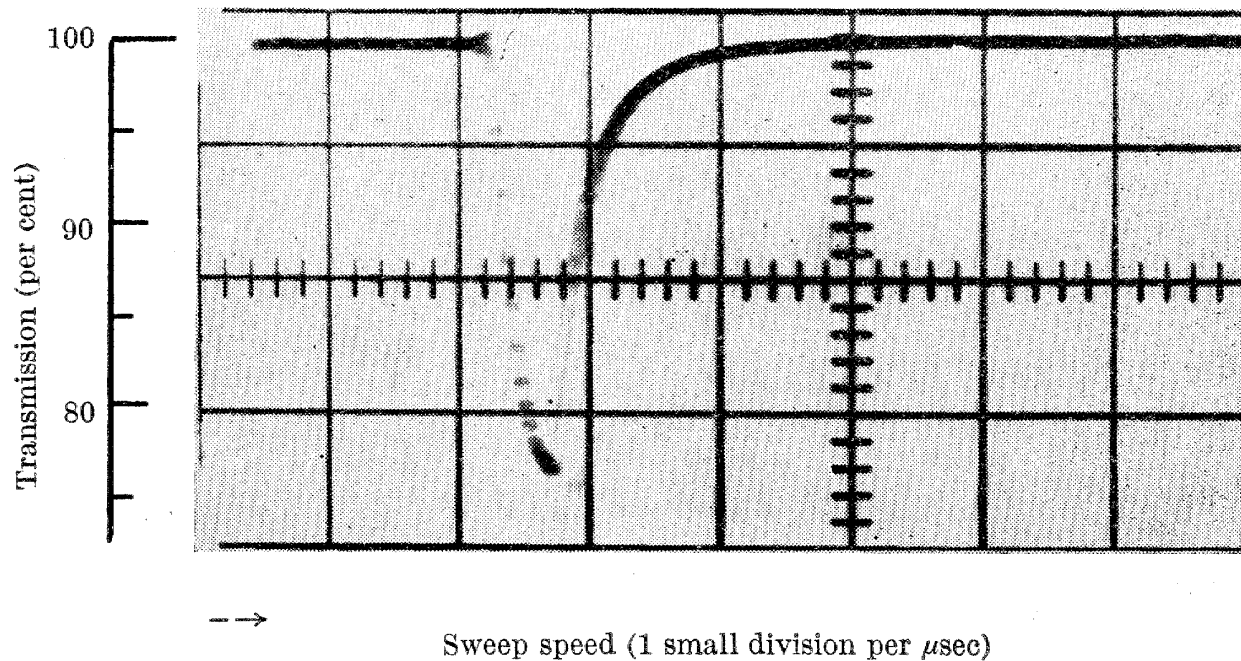
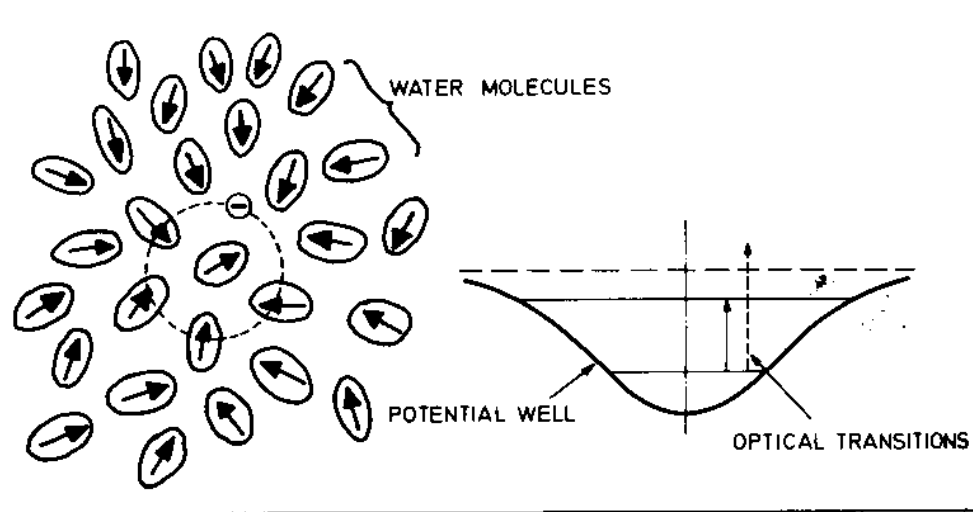


Fig. 3. Optical transmission of de-aerated water at 5430 Å before, during and after a 2 μsec electron pulse

A hidratált elektron kémiaja

- a redukálószer elvont eszméje: nem marad oxidált termék
- a tökéletes nukleofil ágens
- nagyon szelektív, egyes esetekben diffúzió kontrollált reakció sebesség
- addig ismeretlen tranziens termékek, pl. Ag^0 , Cu^0

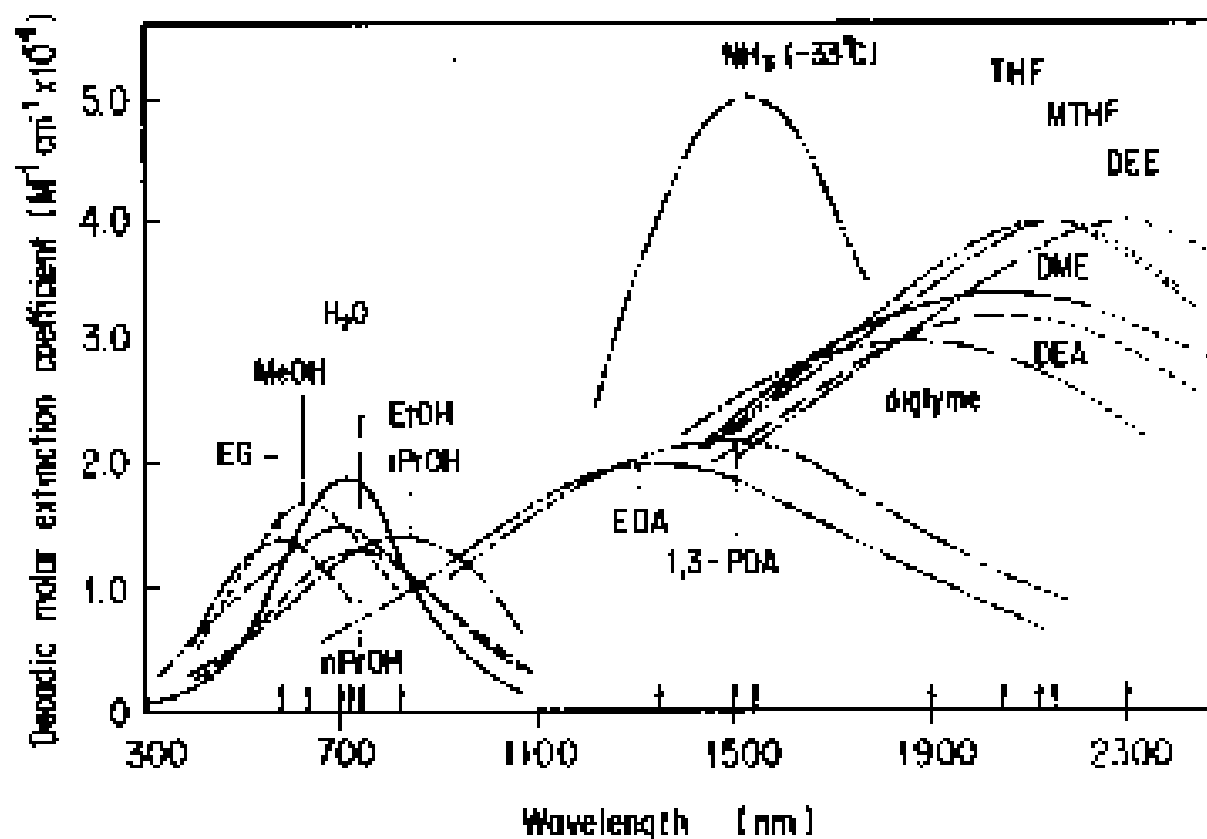
A naiv elképzelés
(polaron dielektrikumban)



Szolvatált elektronok sokféle poláros folyadékban

(alkoholok, aminok, éterek)

Elektron spektrumok:



Lokalizáció, hidratáció kinetikája

Pre-formált lokalizációs helyek vagy *self-trapping*?

Kvantumkémiai közelítések → spektrum

Klasszikus és kvantum szimulációk – ma sincsen végleges eredmény.

Lokalizáció molekula fűrtökben

Kísérlet: gyorsítóban előállított $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ionok, n -függés

Elmélet: lokalizáció $(\text{H}_2\text{O})_n$ dipólusokon (Turi L.)

Egyre jobb időfelbontásra van szükség a kísérletekben, egyre mélyebb (ravaszabb) módszerekre az elméletben.

Szerves vegyületek sugárkémiaja



Általában: kötéshasadás és felépülés. A fő termék rendszerint H_2

Analóg ionos folyamatok is. Lyuk vándorlás

A szerves moderátorú reaktorok kudarca

Sugárzás és korrózió

A sugárhatás csekély, még az előjele is kétséges néha.

Burns (1983): Víz+levegő+acél $\xrightarrow{\text{~}} 2G(O_2) < G(H_2)$,
az acél oxidálódik.

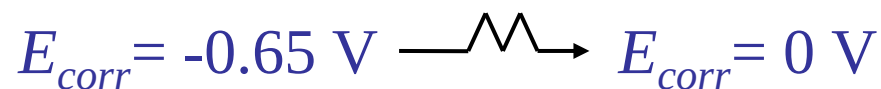
AEKI (1985, 1988): Vas-oxid β és γ besugárzása szárazon, majd elektrokémiai és fotoelektrokémiai mérések.

Fe-oxid n -típusú félvezető, anódosan polarizálva lyukakat injektál.

Látható fény hatására a lyukáram megnő.

Szénacélok γ besugárzása (Daub (2011))

Besugárzás különböző pH-jú vizes oldatokban.



SCE, pH 10,6

A besugárzott felületen
 γ - Fe_2O_3 keletkezik.

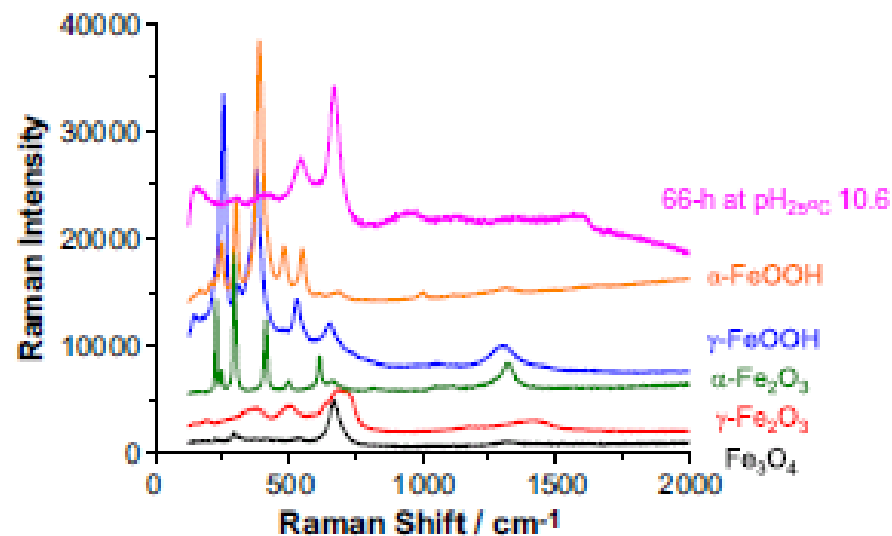


Fig. 5. Raman spectra of reference iron-oxide minerals compared with the spectrum of the coupon irradiated for 66 h at $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} 10.6$.

Alkalmazások

Dozimetria

Műanyagok: polimerizáció, térhálósítás

Sugárbiológia: peptidek és DNS láncok kémiája, lánchasadások

Sugársterilizálás, magvak csíráztatása

Füstgázok tisztítása

Szennyvíz tisztítás

.....