

ROZDZIAŁ XI

TEORIA PRZEMIAN PROMIENIOTWÓRCZYCH

§ 57. Wykładnicze prawo przemiany radiopierwiastka. Dwa rodzaje przemian.

Podstawowe prawo przemiany radiopierwiastka opiewa, że ilość tego pierwiastka, ulegająca przemianie w jednostce czasu, jest proporcjonalna do ilości istniejącej w danej chwili. W ten sam sposób charakteryzujemy każdą nieodwracalną reakcję monomolekularną.

Niechaj będzie N liczba atomów radiopierwiastka w chwili t , N_0 wartość N w chwili początkowej; możemy napisać:

$$dN/dt = -\lambda N, \quad N = N_0 e^{-\lambda t}, \quad \ln N = \ln N_0 - \lambda t,$$

gdzie λ jest to współczynnik charakterystyczny dla danego pierwiastka, zwany *stałą zaniku*; jest to zarazem styczna kąta nachylenia prostej przedstawiającej zmniejszanie się $\ln N$ jako funkcji czasu. Jeżeli zamiast logarytmów naturalnych używamy dziesiętnych, to obliczamy λ na podstawie równania:

$$\log N = \log N_0 - \lambda t \log e, \quad \text{gdzie } \log e = 0,4343.$$

Prawo wykładnicze wyraża po prostu, że traktujemy przemianę promieniotwórczą jako zdarzenie przypadkowe, którego doznają kolejno niektóre atomy, gdy inne pozostają jeszcze nietknięte. Współczynnik λ odgrywa w tym ujęciu rolę *prawdopodobieństwa przemiany* odniesionego do jednostki czasu. Niektóre atomy ciała posiadają życie bardzo krótkie, natomiast inne zachowują istnienie w ciągu znacznie dłuższego czasu. Możemy obliczyć ich średni czas życia θ . Jeżeli dN jest to liczba atomów, które uległy zanikowi w czasie zawartym między t i $t + dt$, to możemy powiedzieć, że te atomy przeżyły czas t ; średni czas życia N_0 atomów równa się zatem:

$$\theta = -\frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} t dN = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} N dt = \int_0^{\infty} e^{-\lambda t} dt = \frac{1}{\lambda}.$$

Średni czas życia może służyć do charakteryzowania radiopierwiastka podobnie jak stała zaniku.

Między okresem T radiopierwiastka, czyli czasem zaniku jego ilości do połowy oraz λ i θ istnieją następujące zależności:

$$\lambda T = \ln 2 = 0,693, \quad T = \theta \ln 2.$$

Istnieją dwa rodzaje przemian promieniotwórczych: przemiany, którym towarzyszy emisja promieni α oraz przemiany związane z emisją promieni β . W pierwszym przypadku z jądra atomowego wybiega z wielką prędkością cząstka α , tj. jądro helu; pozostała część jądra stanowi jądro nowego atomu, którego masa atomowa jest o 4 jednostki mniejsza od masy pierwotnego atomu, ładunek zaś jest mniejszy o 2 jednostki od pierwotnego ładunku. W drugim przypadku mamy do czynienia z emisją elektronu jądrowego, czyli cząstki β ; utworzony atom posiada w przybliżeniu tę samą masę, co atom pierwotny, wszelako ładunek jądrowy jest o jednostkę większy.

Na ogół tylko jeden z tych rodzajów przemiany jest właściwy atomom danego radiopierwiastka; znamy jednak kilka przykładów przemian wielorakich zwanych rozgałęzieniami, w których określona liczba atomów doznaje przemiany z emisją promieni α , pozostała zaś część ulega przemianie z emisją promieni β .

Całkowita stała zaniku równa się w tym przypadku sumie dwóch częściowych stałych zaniku.

Widzimy zatem, że promieniowanie jest związane w istotny sposób z przemianą promieniotwórczą i może być traktowane jako widomy objaw tej przemiany. Liczba cząstek α wysyłanych przez ciało promieniotwórcze jest równa liczbie przeobrażonych atomów; to samo stosuje się do pierwotnych promieni β . Na ogół jednak emisji promieni β towarzyszy emisja promieni γ , powodująca emisję promieni β wtórnych; wskutek tego całkowita liczba cząstek β powiększa się w określonym stosunku (§ 91). We wszystkich przypadkach natężenie promieniowania czystego radiopierwiastka, zmierzone w danej komorze jonizacyjnej, daje się przedstawić wzorem:

$$I = k \lambda N,$$

gdzie k jest to *współczynnik aktywności*, zależny od rodzaju promieniowania i jego mniej lub więcej zupełnego zużytkowania w komorze.

§ 58. Zastosowanie teorii prawdopodobieństwa. Fluktuacje promieniotwórczości.

Wykładnicze prawo przemian promieniotwórczych ma charakter prawa statystycznego i jako takie stosuje się z tym większą dokładnością, im większa jest badana liczba atomów; teoria prawdopodobieństwa przewiduje odstępstwa przebiegu obserwowanego od obliczonego; odstępstwa te noszą nazwę *fluktuacyj promieniotwórczości* (*E. von Schweidler*).

Weźmy pod uwagę radiopierwiastek, którego ilość pozostaje prawie

niezmienna podczas pomiarów, i podzielmy czas t na m równych odstępów τ tak, iż t równa się $m\tau$. Jeżeli $\lambda t N$ jest to całkowita liczba atomów, które uległy przemianie w ciągu czasu t , to w ciągu czasu τ zanika średnio $\nu = \lambda \tau N$; jednakże liczba atomów, które uległy przemianie w ciągu każdego z odstępów τ nie równa się na ogół ν , lecz $\nu + \Delta$, gdzie Δ jest to *odchylenie bezwzględne*, czyli *fluktuacja*; odchylenia Δ mogą być dodatnie lub ujemne, ich suma jest równa zeru. W celu scharakteryzowania wielkości fluktuacyj tworzymy sumę kwadratów odchyłeń bezwzględnych Δ lub sumę kwadratów odchyłeń względnych $\varepsilon = \Delta/\nu$.

Można dowieść, że:

$$\overline{\Delta^2} = \Delta^2/(m-1) = \nu \text{ i } \overline{\varepsilon^2} = \Sigma \varepsilon^2/(m-1) = 1/\nu;$$

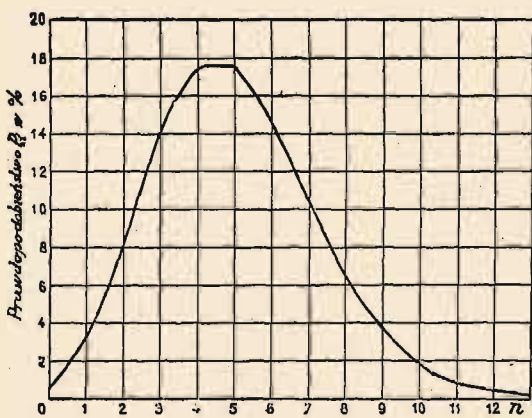
te wzory stosują się z tym większą dokładnością, im liczba pomiarów jest większa; $\overline{\Delta^2}$ i $\overline{\varepsilon^2}$ są to: średnie kwadratowe odchylenie i średnie kwadratowe odchylenie względne; ν i $1/\nu$ są to najprawdopodobniejsze wartości tych wielkości.

Prawdopodobieństwo p_n odchylenia Δ , czyli prawdopodobieństwo, iż w ciągu czasu τ liczba atomów $n = \nu + \Delta$ ulegnie przemianie, jest dane wzorem: $p_n = \nu^n e^{-\nu}/n!$. Na rysunku 82 znajduje się krzywa, przedstawiająca p_n w zależności od n w przypadku $\nu = 5$. Jeżeli m jest wielkie, wzór przybiera postać $p_n = 1/\sqrt{2\pi\nu} \cdot e^{-\Delta^2/2\nu}$ (prawo błędów Gaussa).

Biorąc ogólniej, niech $Z = N_0(1 - e^{-\lambda\tau})$ będzie liczba atomów, które uległyby przemianie w ciągu czasu t , gdyby prawo wykładnicze było do-

kładnie spełnione, oraz $Z + \Delta$ liczba atomów zaobserwowana w danym doświadczeniu. Najbardziej prawdopodobne wartości Δ^2 i ε^2 ($\varepsilon = \Delta/Z$) są $\overline{\Delta^2} = Z(1 - Z/N_0)$ oraz $\overline{\varepsilon^2} = 1/Z - 1/N_0$, czyli praktycznie biorąc, Z oraz $1/Z$, jeżeli Z/N_0 jest dostatecznie małe.

To samo zjawisko może być rozpatrywane z innego punktu widzenia; z teorii wynika, że odstępy między następującymi po sobie chwila-



Rys. 82.

mi przemiany atomu nie są równe, lecz wahają się w sposób nieprawidłowy. Niech będzie n_0 liczba kolejnych odstępów w czasie X , w ciągu którego wykonywamy obserwację, n —liczba odstępów dłuższych od t ; można dowieść, że:

$$n = n_0 e^{-t/t_m},$$

gdzie t_m jest to *średni odstęp*, $t_m = X/n_0$. Krótkie odstępy są zatem najczęstsze, długie odstępy są stosunkowo rzadkie.

Te wnioski teoretyczne zostały potwierdzone drogą doświadczalnego badania fluktuacyj promieniotwórczości. Zastosowane metody polegają bądź na mierzeniu prądu jonowego, bądź na liczeniu oddzielnych przemian atomowych.

W pierwszym przypadku mierzymy starannie, za pomocą przyrządu oddziaływającego możliwie szybko, prąd jonowy wytworzony przez substancję promieniotwórczą, której ilość pozostaje, praktycznie biorąc, niezmienna podczas trwania pomiarów. Gdyby nie było fluktuacyj promieniotwórczości, liczba cząstek wysyłanych w jednostce czasu, a zatem i liczba wytworzonych jonów byłaby stała; w rzeczywistości jednak wartości prądu otrzymywane w kolejnych pomiarach ulegają wahaniom. Jeżeli jonizacja pochodzi od promieni α , wahania dają się łatwo zauważyć; są one mniej wyraźne przy użyciu promieni β lub γ , gdyż liczba jonów k , obliczona na każdą przemianę atomową, jest w tym przypadku znacznie mniejsza, skąd wynika, że temu samemu natężeniu prądu i odpowiada znacznie większa liczba przemian atomowych Z/t w jednostce czasu. Ponieważ zaś zgodnie z teorią, względne odchylenie prądu i jest proporcjonalne do $1/\sqrt{Z}$, przeto jest znacznie mniejsze w przypadku promieni β lub γ niż w przypadku promieni α ; to samo stosuje się do odchylenia bezwzględnego, które jest również proporcjonalne do $1/\sqrt{Z}$ lub do $1/\sqrt{k}$, jeżeli i jest dane.

Dla ilustracji liczbowej damy następujący przykład: polon umieszczony w komorze jonizacyjnej, w której promienie α są całkowicie pochłonięte, wytwarza prąd o natężeniu $I = 0,1 \text{ j.es.}$, co odpowiada emisji 1380 cząstek w sekundzie. Jeżeli pomiar chwilowego prądu całkuje jonizację wytworzoną w ciągu 30 sek, to odpowiada mu liczba cząstek $\alpha = 41400$; odchylenie prawdopodobne równa się pierwiastkowi kwadratowemu z tej liczby, mianowicie 204, co odpowiada zmianie prądu o $5 \cdot 10^{-4} \text{ j.es.}$, czyli 0,5% zmierzonego natężenia.

Promieniotwórcze fluktuacje prądu, obserwowane doświadczalnie bądź w zwykłych pomiarach, bądź za pomocą przyrządu samózapisującego, są zgodne z teorią (*Kohlrausch, Geiger, Bormann* itd.). Interpretacja tych doświadczeń jest jednak trudna. Bardziej bezpośrednia metoda polega na obserwowaniu scyntylacji pochodzących od cząstek α . Każda scyntylacja jest skutkiem przemiany jednego atomu. Rozkład liczby scyntylacji w równych kolejnych odstępach czasu daje się przedstawić za pomocą krzywych podobnych do krzywej rys. 82 (*Rutherford i Geiger*).

Istnieje jeszcze inna metoda liczenia przemian atomowych, posługująca się urządzeniami elektrycznymi do liczenia cząstek α . Otrzymujemy w tym przypadku wykres, na którym emisja każdej cząstki α jest widoczna jako wyskok krzywej wznoszący się nader szybko; odległość między dwoma kolejnymi wyskokami mierzona równolegle do osi czasów jest to odstęp czasu między dwiema emisjami, a zatem między dwiema kolejnymi przemianami atomowymi (tabl. XI, fig. 1 i 2).

Na wykresach doświadczalnych wyznacza się długości odstępów; po otrzymaniu dostatecznej liczby danych można je rozklasyfikować według długości i sprawdzić wzór rozkładu. Statystyka tego rodzaju, obejmująca 10000 odstępów między emisjami cząstek α polonu, wykazała bardzo dobrą zgodność doświadczenia z teorią (*Maria Curie*).

Widzimy zatem, że z powodu istnienia fluktuacyj promieniotwórczości dokładność pomiaru prądu jonowego jest ograniczona; wykonywając pomiary w ciągu dłuższego czasu zmniejszamy wynikającą stąd niepewność¹⁾.

§ 59. Niezmiennność stałych zaniku. Hipotezy dotyczące pochodzenia promieniotwórczości.

Najbardziej uderzającym rysem przemian promieniotwórczych jest ich niezależność od warunków zewnętrznych. W żadnym przypadku nie udało się dotąd stwierdzić z pewnością jakiegokolwiek zmiany stałej zaniku. Z tego powodu stałe te stanowią naturalne wzorce czasu, jak to zauważył *Piotr Curie*.

W celu wykrycia ewentualnego działania czynników zewnętrznych musimy posługiwać się promieniowaniem. W niektórych doświadczeniach badamy, czy promieniowanie jakiejś substancji praktycznie niezmiennie zmienia się pod działaniem tych czynników; w innych doświadczeniach pomiary promieniowania dają możliwość badania zaniku radio-pierwiastka w różnych warunkach.

Pierwsze doświadczenia tego rodzaju wykonane z dokładnością do 1% wykazały, że promieniowanie uranu lub radu nie zmienia się ani pod wpływem oświetlenia, ani zmiany temperatury i że zanik radonu nie zależy ani od jego koncentracji, ani od właściwości zbiornika, w którym jest zawarty, ani od temperatury w granicach od -180° do $+450^{\circ}$ (*H. Becquerel*, *Piotr Curie*, *E. Rutherford*).

Nie możemy tu opisywać wszystkich bardzo licznych doświadczeń, wykonanych w późniejszych czasach. W niektórych przypadkach zastosowano metody bardzo dokładne, pozwalające na wykrycie małej zmiany stałych zaniku. Metody te polegają na ogół na porównywaniu promieniowania dwóch próbek ciała promieniotwórczego, z których tylko jedna jest poddana działaniu badanego czynnika; mierzy się różnicę promieniowania obu próbek (metoda kompensacji), co daje wielką dokładność zwłaszcza wtedy, kiedy się używa bardzo przenikliwego promieniowania γ . W ten sposób znaleziono, że promieniowanie rurki z ra-

¹⁾ W doświadczalnych badaniach fluktuacyj należy odróżniać metody zużytkowujące wszystkie promienie wysyłane przez źródło od metod, w których jest wykorzystana tylko część promieniowania ograniczona stosunkowo niewielkim kątem bryłowym. Tylko w pierwszym przypadku eksperymentator ma bezpośrednio do czynienia z fluktuacjami cząstek α w czasie; w drugim przypadku odgrywają rolę również fluktuacje rozmieszczenia przestrzennego.

dem (rad w równowadze z radonem i ciałami A , B , C) jest jednakowe w zwykłej temperaturze i w temperaturze ciekłego wodoru (z dokładnością do $2/10000$) (*Maria Curie i Kammerlingh-Onnes*).

Promieniowanie nie zmienia się również, jeżeli rad jest umieszczony w silnym polu magnetycznym (*P. Weiss*).

Niektóre doświadczenia pozostają w związku z określonymi hipotezami, dotyczącymi pochodzenia promieniotwórczości. Można doszukiwać się przyczyny destrukcji atomu bądź w jego wewnętrznej budowie, bądź w działaniu zewnętrznym, np. w promieniowaniu niezmiennie przenikliwym, którego domniemane źródło znajduje się w przestrzeni kosmicznej lub we wnętrzu ziemi (*Piotr Curie i Maria Curie, J. Perrin*).

Miedzy innymi próbowano zastosować własne promienie α , β i γ radiopierwiastków, jako czynnik zakłócający równowagę atomu promieniotwórczego¹⁾; z drugiej strony wykonano doświadczenia w celu wykrycia ewentualnego działania promieni różnej natury.

Opiszemy jedno z doświadczeń tego typu: porównywano zanik skoncentrowanego radonu (ciśnienie Rn $0,5 atm.$) zawartego w małej kulce o objętości $0,2 mm^3$ z zanikiem radonu zawartego w podłużnej rurce i dwadzieścia razy bardziej rozcieńczonego; celem pracy było wykrycie działania na skoncentrowany radon jego własnych promieni oraz promieni pierwiastków pochodnych; okazało się, że prawo zaniku pozostaje niezmiennie z dokładnością do $1/2000$ (*Maria Curie*). Próbowano również działać przenikliwymi promieniami radu na zanik polonu (*Maria Curie*) i uranu X (*Hevesy*), promieniami α polonu na równowagę między radem D , E i F (*Maria Curie*); w żadnym przypadku nie znaleziono efektu w granicach dokładności do $1/1000$.

W celu zbadania, czy nie ma żadnego działania promieni pochodzących od słońca, porównywano aktywność uranu w południe i o północy; zakładano przy tym, że promienie czynne mogą ulegać osłabieniu wskutek przejścia przez całą ziemię (*Piotr i Maria Curie*). Z drugiej strony aktywność uranu została zmierzona w kopalni na głębokości $750 m$ (*Elster i Geitel*). Zanik uranu X był dokładnie badany w przypadku dwóch próbek przechowywanych na wysokości 500 i $3500 m$ (*Piccard i Stahel*). Nie dostrzeżono żadnej różnicy²⁾.

§ 60. Zagadnienie dwóch substancji.

Zagadnienie to polega na obliczaniu ilości radiopierwiastka zanikającego samorzutnie i jednocześnie wytwarzanego przez substancję macierzystą. Niechaj będą: N_1 liczba atomów pierwiastka macierzystego, N_2

¹⁾ Za pomocą promieni α wielkiej prędkości zdołano osiągnąć przemiany atomowe niektórych lekkich pierwiastków (rozdz. XXI).

²⁾ Niektórzy autorowie podają, że istnieją pewne anomalie w zachowaniu się ciał promieniotwórczych, które, ich zdaniem, pochodzą od słońca; wyniki te wymagają dokładniejszych badań.

pierwiastka pochodnego, λ_1 i λ_2 ich stałe zaniku. Będziemy mieli dla pierwszego pierwiastka:

$$(1) \quad dN_1/dt = -\lambda_1 N_1, \quad N_1 = N_{1,0} e^{-\lambda_1 t},$$

gdzie $N_{1,0}$ jest to liczba atomów w chwili $t = 0$.

Jeżeli każdy atom pierwiastka 1 daje zanikając jeden atom pierwiastka 2, to w jednostce czasu powstaje $\lambda_1 N_1$ atomów tego ostatniego, ponieważ zaś jednocześnie zanika $\lambda_2 N_2$ atomów, przeto mamy:

$$(2) \quad dN_2/dt = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2;$$

jest to równanie znanego typu, którego całka jest następująca:

$$N_2 = N_{2,0} e^{-\lambda_2 t} + \lambda_1 N_{1,0} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) / (\lambda_2 - \lambda_1),$$

jeżeli wartości początkowe są: $N_2 = N_{2,0}$ dla $t = 0$.

Widzimy zatem, że N_2 składa się z dwóch wyrazów:

$$(3) \quad N_{2,1} = \lambda_1 N_{1,0} \frac{(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})}{\lambda_2 - \lambda_1}; \quad N_{2,2} = N_{2,0} e^{-\lambda_2 t}.$$

Wyraz $N_{2,2}$ reprezentuje pozostałą w chwili t ilość drugiego pierwiastka, którego ilość początkowa wynosi $N_{2,0}$; $N_{2,1}$ jest to ilość utworzona aż do chwili t przez pierwszy pierwiastek. $N_{2,2}$ zmniejsza się według prostego prawa wykładniczego, natomiast $N_{2,1}$ zmienia się w sposób bardziej skomplikowany; wyraz ten, z początku równy 0, przechodzi przez maximum w chwili τ danej wzorem:

$$e^{(\lambda_2 - \lambda_1)\tau} = \lambda_2 / \lambda_1$$

i następnie zmniejsza się według prawa, które w granicy jest identyczne z prawem wykładniczym, odpowiadającym mniejszej z dwóch stałych λ_1 i λ_2 .

Należy rozróżniać dwa przypadki:

I) $\lambda_1 > \lambda_2$; po dostatecznie długim czasie pozostaje tylko ciało 2, ciało 1 zaś zniknęło.

II) $\lambda_1 < \lambda_2$; ciała 1 i 2 współlistnieją aż do zupełnego zaniku; stosunek ich ilości przybiera w granicy wartość stałą, równą:

$$\lim N_2/N_1 = \lambda_1/(\lambda_2 - \lambda_1) \quad \text{lub} \quad \lim \lambda_2 N_2/\lambda_1 N_1 = \lambda_2/(\lambda_2 - \lambda_1).$$

Mówimy, że między ciałem 1 i pochodnym ciałem 2 ustaliła się *równowaga przejściowa*.

Jeżeli λ_1 jest znikomo małe wobec λ_2 , możemy napisać:

$$\lim N_2/N_1 = \lambda_1/\lambda_2; \quad \lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2.$$

Liczba atomów obu ciał ulegających zanikowi w ciągu tego samego czasu jest wówczas jednakowa, gdyż zanik ciała 2 jest dokładnie skompensowany jego powstawaniem. Mówimy wówczas, że ciała 1 i 2 po-

zostają w równowadze promieniotwórczej; liczby atomów N_1 i N_2 mają się do siebie jak odwrotności stałych zaniku λ_1 i λ_2 , są zatem proporcjonalne do okresów T_1 i T_2 .

Jeżeli ciało 1 jest, praktycznie biorąc, niezmiennie, mamy:

$$(4) \quad N_2 = \lambda_1 N_1 (1 - e^{-\lambda_2 t}) / \lambda_2.$$

Należy zaznaczyć, że związek $\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2$ zachodzi w chwili, gdy N_2 przybiera wartość maximum; wzór (2); $dN_2/dt = 0$; wzór ten można by obrać jako definicję równowagi promieniotwórczej.

Przykłady. Pierwszy składnik osadu aktywnego *RaA*, *ThA* lub *AcA* osadzony na aktywowanym ciele ulega zanikowi przechodząc w pierwszy pierwiastek pochodny *RaB*, *ThB* lub *AcB*; zanik substancji macierzystej jest w tym przypadku szybszy niż zanik substancji pochodnej.

Rad *A*, pierwszy pierwiastek pochodny radonu, osiąga równowagę przejściową z radonem; liczby atomów są nieomal dokładnie proporcjonalne do okresów.

Radon, pierwszy pochodny pierwiastek radu, osiąga stan równowagi z tym ostatnim; liczby atomów obliczone na curie radonu i gram radu są proporcjonalne do okresów. Wzór nagromadzania radonu (patrz § 48) ma postać:

$$q = p \Delta (1 - e^{-\lambda t}) / \lambda,$$

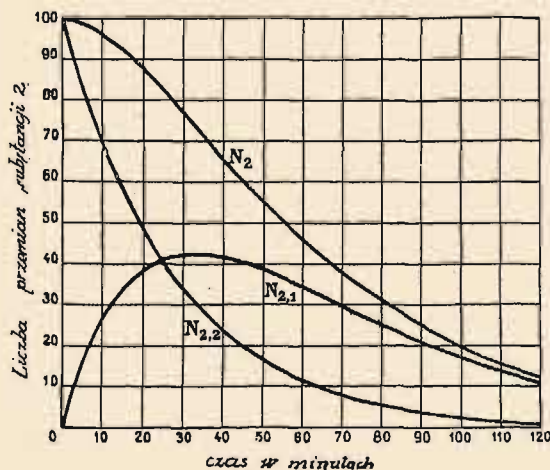
jak widzimy, identyczną z wzorem (4).

W zagadnieniu dwóch substancji natężenie I prądu jonowego, wytworzonego przez promieniowanie, wyraża się wzorem

$$I = k_1 \lambda_1 N_1 + k_2 \lambda_2 N_2,$$

gdzie k_1 i k_2 są to współczynniki aktywności charakteryzujące stopień zużytkowania promieni ciał 1 i 2 w komorze jonizacyjnej. Widzimy, że I jest to liniowa funkcja dwóch funkcji wykładniczych; względna wartość obu wyrazów, a zatem postać krzywej $I = f(t)$ zależy od warunków doświadczalnych. W przypadku szczególnym, w którym promieniowanie pierwszego ciała jest znikomo małe, I jest proporcjonalne tylko do ilości drugiego ciała i prawo zmian I jest niezależne od aparatury pomiarowej.

Na rys. 83 jest przedstawiona ewolucja ciała 2 w obecności ciała 1. Uczytniono przy tym założenie,



Rys. 83. Krzywe N_2 , $N_{2,1}$, $N_{2,2}$. Krzywa $N_{2,1}$ przedstawia powstawanie *RaC* z *RaB*; krzywa $N_{2,2}$ — zanik początkowej ilości *RaC*. Rzędne krzywej N_2 są to sumy rzędnych dwóch poprzednich krzywych.

że w chwili $t = 0$ liczba atomów każdego ciała, zanikających w jednostce czasu, jest jednakowa: $\lambda_1 N_{1,0} = \lambda_2 N_{2,0}$, że zatem zachodzi równowaga promieniotwórcza między obu ciałami. Okresy wzięte do wykreślenia krzywych są to okresy radu B i radu C ; otrzymana krzywa N_2 jest podobna do krzywej charakteryzującej ewolucję promieniowania aktywnego osadu radu (rys. 77, promieniowanie β i γ , długa ekspozycja)¹⁾.

§ 61. Zagadnienie trzech substancji. Zagadnienie n substancji.

W przypadku trzech kolejnych pierwiastków należy uzupełnić poprzednie rachunki wzorami przedstawiającymi ewolucję trzeciego pierwiastka. Jeżeli atom pierwiastka 3 powstaje w przemianie atomu pierwiastka 2, mamy:

$$(6) \quad dN_3/dt = \lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_3,$$

gdzie N_2 jest to funkcja liniowa funkcji wykładniczych $e^{-\lambda_1 t}$ i $e^{-\lambda_2 t}$. Rozwiązanie ogólne jest funkcją liniową tych samych funkcji wykładniczych, oraz $e^{-\lambda_3 t}$; możemy je napisać w postaci:

$$N_3 = N_{3,1} + N_{3,2} + N_{3,3},$$

gdzie $N_{3,3}$ jest to pozostałość ilości $N_{3,0}$ obecnej w chwili początkowej, $N_{3,2}$ ilość utworzona z $N_{2,0}$, $N_{3,1}$ zaś ilość, która powstała z $N_{1,0}$ za pośrednictwem N_2 . Obliczanie $N_{3,3}$ i $N_{3,2}$ jest analogiczne do traktowanych już zagadnień jednego i dwóch ciał; pozostaje zatem do obliczenia wyraz $N_{3,1}$, stanowiący rozwiązanie równania różniczkowego (6) z warunkami początkowymi $N_{2,0} = 0$; $N_{3,0} = 0$. Otrzymujemy:

$$(7) \quad N_{3,1} = \lambda_1 \lambda_2 N_{1,0} [e^{-\lambda_1 t}/(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_1) + e^{-\lambda_2 t}/(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_2) + e^{-\lambda_3 t}/(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)].$$

Wyraz ten, równy 0 w chwili początkowej, przechodzi przez maximum, a następnie znika według prawa zgodnego w granicy z prawem wykładniczym charakteryzującym ciało, którego stała jest najmniejsza; otrzymana krzywa różni się od krzywej przedstawiającej $N_{2,1}$ tym, że jest na początku styczna do osi czasów, ponieważ powstawanie N_3 z N_1 jest *opóźnione* wskutek powstawania pośredniego ciała N_2 . Rys. 84 przedstawia krzywą tego typu, odpowiadającą powstawaniu RaC z RaA za pośrednictwem RaB . $N_{3,1}$ jest to liczba atomów RaC utworzonych w ten sposób, wyrażona w % całkowitej początkowej ilości $N_{3,0}$ po aktywacji nasyconej.

¹⁾ Mówiąc dokładniej, krzywa N_2 przedstawia ewolucję promieniowania w przypadku, gdy RaB i RaC pozostają w równowadze promieniotwórczej w chwili $t = 0$ (w nieobecności RaA) i kiedy promieniowanie RaB może być zaniedbane wobec promieniowania RaC w przyrządzie użytym do pomiaru; ten przypadek może być zrealizowany doświadczalnie.

Rachunek powyższy może być łatwo uogólniony w przypadku n kolejnych ciał. Liczba atomów N_n jest to suma n wyrazów:

$$N_n = N_{n,1} + N_{n,2} + \dots + N_{n,n-1} + N_{n,n},$$

z których każdy przedstawia ilość n -tej substancji, utworzonej z początkowych ilości $N_{1,0}$, $N_{2,0} \dots N_{n-2,0}$, $N_{n-1,0}$, każdej z substancji poprzedzających.

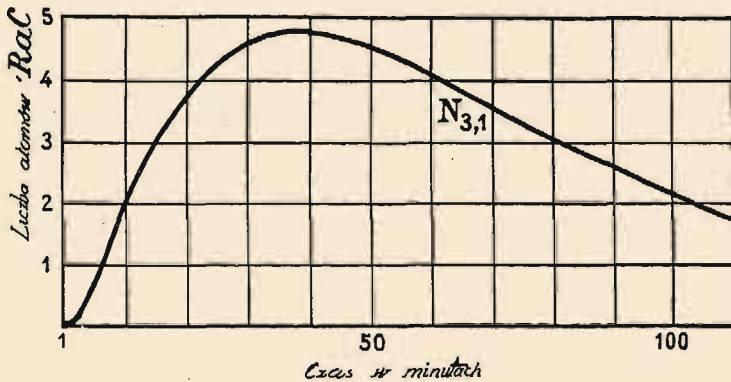
Tylko pierwszy wyraz odpowiada zagadnieniu n ciał; obliczamy go całkując równanie różniczkowe:

$$(8) \quad dN_n/dt = \lambda_{n-1} N_{n-1} - \lambda_n N_n,$$

w którym znamy postać wyrazu N_{n-1} i w którym początkowe ilości wszystkich ciał z wyjątkiem pierwszego są przyjęte jako równe zeru. Możemy natychmiast napisać ten wyraz na mocy oczywistego uogólnienia wzoru (7)

$$N_{n,1} = \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{n-1} N_{1,0} [e^{-\lambda_1 t}/(\lambda_2 - \lambda_1) \dots (\lambda_n - \lambda_1) + e^{-\lambda_2 t}/(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2) \dots (\lambda_n - \lambda_2) + \dots + e^{-\lambda_n t}/(\lambda_1 - \lambda_n) \dots (\lambda_{n-1} - \lambda_n)];$$

jest to funkcja liniowa n funkcji wykładniczych, równa zero w chwili $t=0$, przechodząca przez maximum i następnie zmniejszająca się zgodnie z prawem, które w granicy staje się identyczne z prawem wykładniczym,



Rys. 84.

charakteryzującym ciało o najmniejszej stałej; rząd styczności krzywej $N_{n,1} = f(t)$ z osią stycznych w punkcie początkowym jest tym wyższy, im n jest większe.

Jeżeli mamy do czynienia z przemianą wieloraką, tj. z rozgałęzieniem, wówczas należy wziąć pod uwagę względne ilości atomów, których zanik prowadzi do powstawania każdej z gałęzi.

W przypadku obecności n ciał natężenie promieniowania I w komorze jonizacyjnej wyraża się wzorem:

$$I = k_1 \lambda_1 N_1 + k_2 \lambda_2 N_2 + \dots k_n \lambda_n N_n,$$

gdzie k_1, k_2, \dots, k_n są to współczynniki aktywności, różne dla różnych ciał i zależne od rodzaju ich promieniowania i wykorzystania tych promieni w komorze.

§ 62. Równowaga przejściowa. Równowaga promieniotwórcza.

Weźmy pod uwagę przypadek, gdy substancja macierzysta posiada życie znacznie dłuższe od wszystkich swoich pochodnych; we wzorze dającym obraz przemiany któregośkolwiek pierwiastka pochodnego pozostaje po dostatecznie długim czasie, praktycznie biorąc, tylko funkcja wykładnicza $e^{-\lambda_1 t}$; innymi słowy, stosunek pomiędzy ilością substancji macierzystej i ilością pierwiastka pochodnego dąży w granicy do wartości stałej. Jeżeli jest to pierwiastek pochodny rzędu n , mamy:

$$\lim N_n/N_1 = \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n / (\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1) \dots (\lambda_n - \lambda_1).$$

Całkowity układ składający się z substancji macierzystej i jej pochodnych zmniejsza się wówczas zgodnie z prawem charakteryzującym substancję macierzystą; wszystko dzieje się tak, jak gdybyśmy mieli do czynienia z jedną tylko substancją, posiadającą promieniowanie złożone w określonym stosunku z promieniowania substancji macierzystej i wszystkich jej pochodnych. Taki stan nazywa się *równowagą przejściową* między substancją macierzystą i pochodnymi.

Tak np. radon osiąga po upływie około trzech godzin równowagę przejściową z pochodnymi RaA , RaB , RaC ; zanik radonu może być wówczas badany bądź za pomocą całkowitego promieniowania mieszaniny, bądź za pomocą przenikliwego promieniowania ostatniego pierwiastka C (§ 44). W niektórych innych przypadkach równowaga ustala się tak szybko, iż jest rzeczą prawie niemożliwą zaobserwować substancję macierzystą inaczej niż w równowadze z pierwiastkiem pochodnym; stosuje się to do toronu i aktynonu, które występują zawsze razem z ThA i AcA .

Jeżeli można traktować substancję macierzystą jako, praktycznie biorąc, niezmienną w ciągu czasu pomiarów i jeżeli można zaniedbać jej stałą zaniku wobec stałych charakteryzujących pierwiastki pochodne, wówczas mamy do czynienia z *równowagą promieniotwórczą*; liczby atomów różnych rodzajów ulegających zanikowi w jednostce czasu są jednakowe, mianowicie wynoszą $\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \dots \lambda_n N_n$; N_1, N_2, \dots, N_n są proporcjonalne do okresów T_1, T_2, \dots, T_n .

Jako przykład podamy rad, który szybko (po upływie miesiąca) osiąga równowagę promieniotwórczą z radonem i pochodnymi RaA , RaB i RaC . Okoliczność, że minerały uranowe i torowe zawierają wraz z tymi pierwiastkami pierwiastki pochodne w ilościach proporcjonalnych do okresów, tłumaczy się również istnieniem równowagi promieniotwórczej.

Biorąc rzeczy ogólniej, między dwoma następującymi po sobie pier-

wiastkami należącymi do tej samej rodziny istnieje równowaga przejściowa w chwili, kiedy ilość pierwiastka pochodnego przechodzi przez maximum, wtedy jego zanik jest kompensowany narastaniem. Ilości obu pierwiastków mają się do siebie jak okresy.

Powstawanie pierwiastków pochodnych w obecności substancji macierzystej, praktycznie niezmiennej, podlega bardzo ogólnemu prawu tzw. *ewolucji uzupełniającej*. Weźmy pod uwagę substancję macierzystą I w równowadze promieniotwórczej z wszystkimi pochodnymi. Ilość każdego składnika pozostaje w tym układzie niezmienna. Jeżeli oddzielimy od substancji macierzystej wszystkie jej pochodne, otrzymamy dwa układy: I, II, z których każdy osobno ulega przemianom; jasne jest jednak, że suma ilości każdego składnika musi pozostać niezmienna. Jeżeli zatem prawo wyrażające zanikanie jednego ze składników w układzie II ma postać $q = q_{\infty} f(t)$, gdzie q_{∞} jest to ilość graniczna, to narastanie tego samego składnika w układzie I wyrazi się prawem $q' = q_{\infty} [(1 - f(t))]$, tak iż suma obu odpowiadających sobie rzędnych q i q' pozostanie stała. Na rys. 71 jest przedstawiony przykład ewolucji uzupełniającej radonu.

Stosowanie wzorów dotyczących wielu ciał wymaga niekiedy uciążliwych rachunków. Rachunki upraszczają się, jeżeli bierzemy pod uwagę równowagę przejściową i jeżeli radiopierwiastek, pozostający w warunkach doświadczenia w równowadze z pochodnymi, traktujemy razem z pochodnymi jako jeden pierwiastek. Tak np. powstawanie polonu z radu może być traktowane jako zagadnienie trzech ciał: Ra , RaD i RaF . Uproszczenie polega na tym, że radon oraz krótkotrwałe osady ujmujemy razem z radem jako całość; podobnie rad E z radem D ¹⁾.

Istnieją tablice liczbowe, służące do ułatwienia rachunków dotyczących częściej używanych radiopierwiastków (tabl. 13 i 16 Przypisów). W braku specjalnych tablic można posługiwać się tablicą dającą wartości e^{-x} jako funkcji $x = \gamma t$ (tabl. 1 Przypisów).

§ 63. Zastosowanie teorii do analizy krzywych dezaktywacji.

Ciało radioaktywne, złożone z jednego pierwiastka, wytwarza prąd jonowy I , zmieniający się w czasie zgodnie z prostym prawem wykładniczym; innymi słowy, zależność $\ln I$ od czasu jest liniowa. Jeżeli jednak $\ln I$ zmniejsza się liniowo, nie mamy jeszcze dostatecznej podstawy do twierdzenia, że źródłem jonizacji jest tylko jeden pierwiastek. W istocie widzieliśmy, że równowaga przejściowa pomiędzy substancją macierzystą i jej pochodnymi charakteryzuje się zanikaniem całej mieszaniny zgodnie z prawem wykładniczym substancji macierzystej. W celu wykrycia złożonej budowy takiego ciała należy wykonać próbę oddzielenia składników drogą chemiczną lub za pomocą innych metod.

¹⁾ Te przybliżenia mogą być stosowane dopiero po upływie czasu koniecznego dla utworzenia się ciał pośrednich, np. $t > 1$ miesiąc w układzie $Ra \rightarrow RaD \rightarrow Po$.

Jeżeli I jest to funkcja liniowa kilku funkcji wykładniczych, liczba tych ostatnich jest zarazem najmniejszą możliwą liczbą składników. Weźmy pod uwagę przypadek dwóch funkcji wykładniczych, odpowiadających dwóm oddzielnym pierwiastkom zgodnie z wzorem:

$$I = k_1 \lambda_1 N_1 + k_2 \lambda_2 N_2.$$

Ponieważ jedna z funkcji wykładniczych zanika szybciej niż druga, prawo końcowe ma postać prostej funkcji wykładniczej, $\ln I$ zaś zanika w granicy według prawa liniowego, odpowiadającego mniejszej z dwóch stałych zaniku, np. λ_1 , jeżeli $\lambda_1 < \lambda_2$.

a) Jeżeli dwa pierwiastki są niezależne i nie pozostają w żadnym związku genetycznym względem siebie, to każdy z nich zanika według prawa wykładniczego:

$$I = k_1 \lambda_1 N_{1,0} e^{-\lambda_1 t} + k_2 \lambda_2 N_{2,0} e^{-\lambda_2 t}.$$

W chwili $t = 0$ mamy:

$$I_0 = k_1 \lambda_1 N_{1,0} + k_2 \lambda_2 N_{2,0};$$

możemy położyć

$$I/I_0 = p e^{-\lambda_1 t} + (1 - p) e^{-\lambda_2 t},$$

gdzie

$$p = k_1 \lambda_1 N_1 / (k_1 \lambda_1 N_{1,0} + k_2 \lambda_2 N_{2,0}),$$

czyli

$$0 < p < 1.$$

Prawo graniczne wyraża się równaniem:

$$\log J = \log J_0 - \lambda_1 t \log e; \quad J = J_0 e^{-\lambda_1 t},$$

które pozwala obliczyć λ_1 i J_0 w ten sposób, że $\log J_0$ jest to rzędna początkowa, otrzymana przez ekstrapolację końcowej prostej. Utwórzmy różnicę $I - J$ oraz jej logarytmy; będziemy mieli:

$$\log (I - J) = \log (I_0 - J_0) - \lambda_2 t \log e; \quad I - J = (I_0 - J_0) e^{-\lambda_2 t}$$

$$I/I_0 = J_0/I_0 \cdot e^{-\lambda_1 t} + (I_0 - J_0)/I_0 \cdot e^{-\lambda_2 t} = p e^{-\lambda_1 t} + (1 - p) e^{-\lambda_2 t}.$$

Opisana tu metoda analizy pozwala zatem obliczyć stałe λ_1 i λ_2 , podobnie jak i parametr p charakteryzujący względny udział pierwszego ciała w promieniowaniu w chwili początkowej; udział drugiego ciała w tej samej chwili wynosi $1 - p$. Niech będzie $x = \lambda_2 N_{2,0} / \lambda_1 N_{1,0}$ początkowy stosunek liczb atomów obu rodzajów ulegających zanikowi w jednostce czasu i $y = k_2/k_1$ stosunek ładunków elektrycznych wydzielonych na elektrodach i obliczonych na jeden zanikający atom. Widzimy, że $p = 1/(1 + xy)$; znając p możemy zatem obliczyć xy . W celu upewnienia się, że oba ciała są to istotnie pierwiastki i że są od siebie niezależne, dokonujemy prób oddzielania i badamy otrzymane frakcje. Chcąc wyznaczyć osobno x i y musimy użyć metody pozwalającej oznaczyć liczbę atomów jednego z ciał ulegających zanikowi w jednostce czasu.

Na rysunku 85 jest przedstawiona analiza krzywej w przypadku $p = 1 - p = 1/2$; stałe λ_1 i λ_2 odpowiadają *ThC* i *RaC*.

b) Jeżeli oba ciała nie są niezależne, lecz następują po sobie, to mamy wzór:

$$I = k_1 \lambda_1 N_{1,0} e^{-\lambda_1 t} + k_2 \lambda_2 [N_{2,0} e^{-\lambda_2 t} + \lambda_1 N_{1,0} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) / (\lambda_2 - \lambda_1)],$$

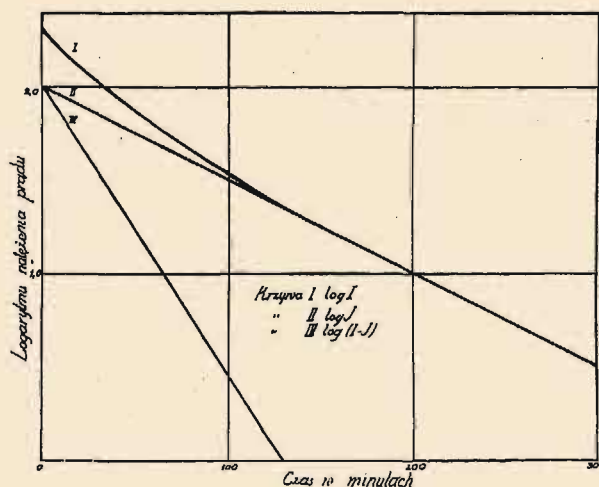
któremu podobnie jak poprzednio można nadać postać¹⁾

$$I/I_0 = p e^{-\lambda_1 t} + (1 - p) e^{-\lambda_2 t},$$

gdzie

$$p = [1 + y\lambda_2 / (\lambda_2 - \lambda_1)] / (1 + xy).$$

Zauważmy, że λ_1 zarówno jak x i y , są to dowolne liczby dodatnie, tak iż parametr p nie zawsze jest ułamkiem zawartym między 0 i 1, jak w poprzednim przykładzie, lecz może przybierać wartości ujemne lub dodatnie, mniejsze lub większe od 1. Prąd I może być zatem dany bądź jako suma, bądź jako różnica dwóch funkcji wykładniczych; istnienie tej drugiej postaci świadczy o tym, że jedno z ciał powstaje z drugiego (rys. 86).



Rys. 85.

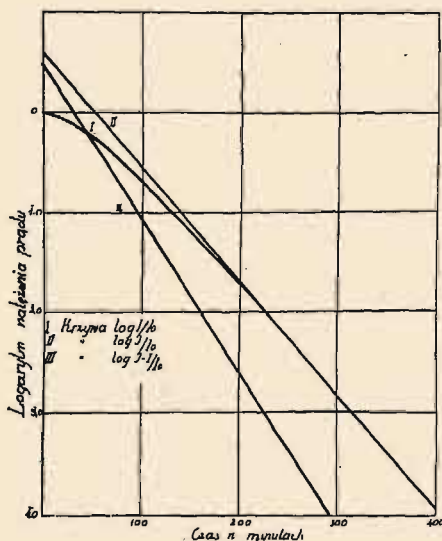
W celu zanalizowania krzywej $I = f(t)$ postępujemy jak poprzednio, może jednak zdarzyć się, że $J_0 > I_0$, gdyż stosunek $J_0/I_0 = p$, jeżeli $\lambda_2 > \lambda_1$ i równa się $1 - p$, jeżeli $\lambda_2 < \lambda_1$. Podobnie jak w poprzednim przypadku analiza daje wartości λ_1 i λ_2 oraz parametru p , który jest funkcją tych stałych, wreszcie x i y .

Należy następnie wykonać próbę oddzielenia składników w celu definitywnego ustalenia rodzaju i rzędu związku genetycznego. Dla obliczenia x i y można posługiwać się własnościami równowag promieniotwórczych. Jeżeli np. w stanie początkowym istnieje równowaga promieniotwórcza wynikająca z tego że oba ciała zostały oddzielone jednocześnie od długotrwałej substancji macierzystej, to mamy $x=1$ i na podstawie wartości p można obliczyć y . Z drugiej strony, jeżeli aktywność

¹⁾ W przypadku dwóch kolejnych ciał może zdarzyć się, że promieniowanie z początku równe zero najpierw wzrasta w czasie. Nie tworzymy wówczas I/I_0 , lecz odnosimy I do jakiejś innej odpowiednio dobranej wartości, np. do maximum rzędnej.

pierwszej substancji odniesiona do jednej przemiany atomowej jest znikomo mała wobec aktywności substancji pochodnej, to $p = \lambda_2 / (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot 1/x$ i na podstawie wartości p można obliczyć x .

Jeżeli prąd jonowy I jest funkcją więcej niż dwóch funkcji wykładniczych, analiza staje się trudniejsza. W tym przypadku należy najpierw odjąć część prądu, wyrażoną za pomocą funkcji wykładniczej, której zanik jest najpowolniejszy, następnie wykonać podobną operację



Rys. 86.

z otrzymaną resztą i postępować w dalszym ciągu w ten sam sposób. Na ogół należy posługiwać się kolejnymi przybliżeniami i jest rzeczą zawsze korzystną, jeżeli można oddzielić składniki w stanie czystym, gdyż wówczas można oznaczyć oddzielnie ich stałe zaniku i rodzaj promieniowania.

Na rys. 83, str. 157 krzywa N_2 przedstawia natężenie promieniowania α radu C w zależności od czasu, jeżeli w chwili początkowej istniała równowaga między radem C i B. Analizując tę krzywą za pomocą wskazanej poprzednio metody (rys. 86) otrzymujemy wartości stałych λ_1 i λ_2 ; znajdujemy $p = \lambda_2 / \lambda_2 - \lambda_1$ w zgodności z warunkami $x = 1$, $y = \infty$,

z których pierwszy wyraża, że w chwili $t = 0$ liczby przemian atomowych RaB i RaC w jednostce czasu są sobie równe, natomiast drugi oznacza, że RaC wysyła promienie α , rad B zaś ich nie wysyła¹⁾; równanie przybiera wówczas postać:

$$I/I_0 = (\lambda_2/\lambda_2 - \lambda_1) \cdot e^{-\lambda_1 t} - (\lambda_1/\lambda_2 - \lambda_1) \cdot e^{-\lambda_2 t}.$$

¹⁾ Ten sam warunek stosuje się do bardzo przenikliwych promieni γ , ponieważ rad B wysyła promienie β i γ , których przenikliwość jest niewielka.