

Радиационнохимическое действие ускоренных многозарядных ионов на газообразные азотсодержащие системы

В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ, Б. Г. ДЗАНТИЕВ, В. Н. ПОПОВ, К. А. ГАВРИЛОВ

УДК 539.12.04

Основными ионизирующими агентами в хемоядерном синтезе являются осколки деления, на долю которых приходится главная часть энергии деления (~ 84%). Хотя при взаимодействии осколков деления с веществом в последнем образуются такие же химически активные частицы-ионы, радикалы, возбужденные молекулы, как и при других видах излучения (электроны, γ -кванты и т. д.), распределение этих частиц в пространстве в случае осколков деления существенно различно. Дело в том, что удельная ионизация $\frac{dE}{dx}$, производимая в веществе осколками, или, иными словами, линейная передача энергии (ЛПЭ), составляет в среднем $2 \cdot 10^4$ Мэв/г/см², что значительно превышает значение ЛПЭ для других видов излучения, например почти в 10^4 раз выше, чем для релятивистских электронов (см. таблицу).

Характеристики ядерных частиц

A	Z	E, Мэв	R ₀ , мг/см ² Al	$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{макс}}$, Мэв/г/см ²	$\frac{\bar{dE}}{dx}$, Мэв/мг/см ²
B ¹⁰	5	70	40	3750	1,75
B ¹¹	5	77	44	3750	1,75
C ¹¹	6	77	31	5100	2,5
C ¹²	6	84	34	5100	2,5
N ¹⁴	7	98	29,5	6400	2,9
O ¹⁶	8	112	27	7700	4,2
O ¹⁸	8	126	30	7700	4,2
Ne ²⁰	10	140	24,5	9000	5,7
Ne ²²	10	154	26	9000	5,7
Ar ⁴⁰	18	280	22	18000	12,7
e ⁻	-1	40	5200	—	0,0019
p	1	30	850	—	0,039
d	1	30	500	—	0,060
α	2	30	70	—	0,3
Li (n, α)T	2-1	2,05—2,7	—	—	1,0
B (n, α)Li	2-3	1,5—0,85	—	—	1,7
Осколки 95—139	20—22	97—65	3,7	—	22

определенное влияние на величину G. Эффекта можно ожидать в конденсированной фазе в связи с тем, что в этих условиях радиационнохимическое действие ионизирующего излучения с большой ЛПЭ должно дополняться так называемым тепдохимическим действием [1]. В треке тяжелой частицы (осколка) в конденсированной фазе успевает установиться тепловое квазиравновесие, например нагрев до 1000° С будет сосредоточен в цилиндре диаметром $5 \cdot 10^{-7}$ см в течение $6 \cdot 10^{-11}$ сек, что на три порядка больше времени столкновения между молекулами. Поэтому можно ожидать эффективного протекания химических реакций в зоне локального разогрева прежде, чем произойдет остывание этой зоны. В газе же, согласно расчетам [1], подобное квазиравновесие не успевает установиться, сколько-нибудь заметный разогрев реагентов отсутствует. Следует, конечно, иметь в виду, что расчеты [1] носят в значительной степени качественный характер.

Помимо тепдохимического действия, при высоких значениях ЛПЭ делается существенным диффузионное размывание плотного трека (при $T = T_{\text{тр}}$), которое влияет на соотношение скоростей реакций активных частиц между собой и со средой. Различная скорость диффузии активных частиц с различными массами M и энергией E из трека может привести к тому, что последний будет обедняться одними и обогащаться другими частицами, что может влиять на соотношение скоростей радиационнохимических реакций. В условиях высоких ЛПЭ могут проявиться эффекты «заковки» конечного продукта и др.

Действие излучения с различными значениями ЛПЭ изучено подробно лишь для реакции $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$ в водном растворе [2, 3]. Показано, что с увеличением значения ЛПЭ G ($\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$) уменьшается от 15,5 до 5,6.

Разработка проблемы хемоядерного синтеза требует исследования зависимости G от dE/dx для ряда конкретных систем, причем особенно существенно это в области высоких ЛПЭ. Использовать для этой цели осколки деления ядерного горючего трудно в связи со значительным радиоактивным загрязнением исследуемой системы.

В настоящее время недостаточно выяснено, как сказываются изменения ЛПЭ на радиационнохимическом выходе G. Между тем, исходя из общих соображений, ЛПЭ должна оказать

Радиационнохимическое действие осколков деления может быть эффективно моделировано ускоренными тяжелыми ионами с $Z = 10 - 20$ и $E = 10^2 \text{ Мэв} \approx E_{\text{осколка}}$. Пучки быстрых тяжелых ионов, полученных с помощью линейного ускорителя, были, в частности, использованы в работе [3] в упоминавшихся выше исследованиях зависимости Ge ($\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$) от величины ЛПЭ.

В настоящей работе, выполненной на ускорителе многозарядных ионов (ОИЯИ), впервые были проведены исследования воздействия тяжелых ускоренных ионов на газовые системы в проточных условиях. Изучались выходы NO_2 в системе $\text{N}_2 + \text{O}_2$, N_2H_4 в газообразном аммиаке и HCN в системе $\text{N}_2 + \text{CH}_4$.

Использовались ускоренные многозарядные ионы C^{+6} , N^{+7} , O^{+8} , Ne^{+10} , Ar^{+18} с $\varepsilon = 7 \text{ Мэв/аргон}$ и полной энергией E в диапазоне $84 - 280 \text{ Мэв}$. Скорость протока газа составляла $100 - 500 \text{ л/ч}$, что соответствовало времени контакта τ газа с излучением $0,35 - 1,8 \text{ сек}$. Следует отметить, что объем интенсивного пучка ионов заметно меньше объема реактора. Размеры реакционной зоны (РЗ) лежат в пределах $R_{\text{пучка}} I \leq R_{\text{РЗ}} < R_{\text{реактора}}$. Оценка истинной мощности дозы (δ) и температуры в пределах реакционной зоны затруднительна. В настоящей работе определялась средняя мощность дозы и температура по объему реактора.

Температура измерялась на входе в реактор и на выходе из него. Средняя температура газа в реакторе при различных опытах лежала в пределах $20 - 250^\circ\text{C}$. Средняя мощность дозы по объему реактора ($\bar{\delta}$) зависела от величины тока ионов (I); для ионов C^{+6} ток достигал 5 мкА , для более тяжелых ионов он был меньше. Величина $\bar{\delta}$ лежала в пределах $10^{16} - 10^{18} \text{ эв/см}^3\text{сек}$. В расчете на объем пучка мощность дозы оказывается больше на порядок ($> 1 \text{ вт/см}^3$).

Таким образом, излучение циклотрона многозарядных ионов по значению ЛПЭ и величине удельной мощности весьма близко к значениям, которые можно ожидать в хемодерных элементах (см. таблицу) [4-6]. Схема эксперимента показана на рис. 1.

Пучок ускоренных ионов I_0 выводился из циклотрона по ионопроводу через алюминиевую фольгу толщиной $10,8 \text{ мк}$, которую монтировали на сетке и размещали на фланце, охлаждаемом водой. После выходной фольги помещали токосъемный электрод из алюминиевой фольги (6 мк) и по величине тока, снимаемого с этого электрода I_M , непрерывно контролировали положение ионного пучка и силу тока в нем. За токосъемным электродом помещали реактор (рис. 2), в котором осуществлялась радиационнохимическая реакция. Реактор

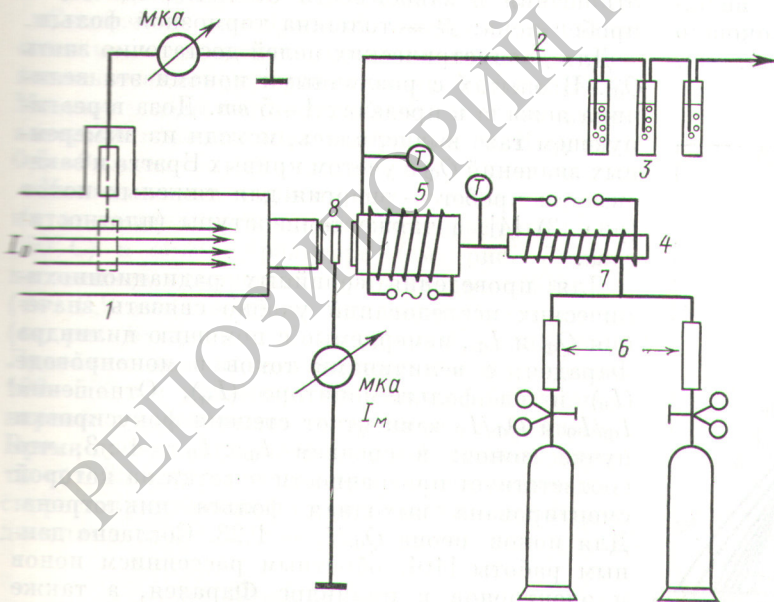


Рис. 1. Схема проведения радиационнохимических экспериментов:
1 — ионопровод; 2 — выход газа; 3 — ловушки; 4 — подогреватели; 5 — реактор; 6 — ротаметры; 7 — вход газа; 8 — монитор.

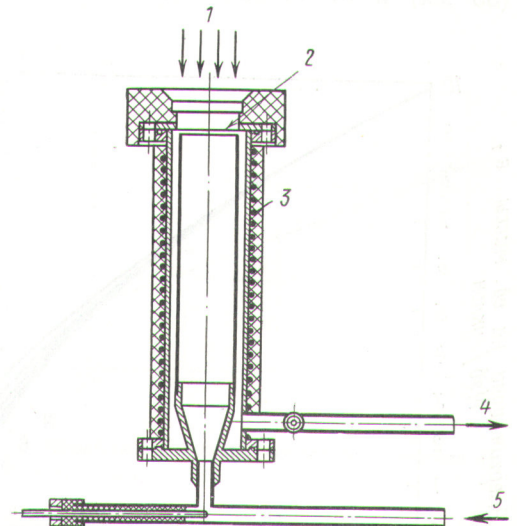


Рис. 2. Схема реактора:

1 — ускоренные заряженные частицы; 2 — фольга; 3 — электроподогреватель; 4 — выход газа; 5 — вход газа.

представляет собой трубчатую конструкцию из нержавеющей стали объемом 50 см³. Газовая смесь поступает по центральному цилиндру навстречу пучку ионов, обдувает фольгу (21 мк) и затем по кольцевому зазору между центральным и внешним цилиндром выходит из реактора. Такая конструкция позволяет лучше термостатировать газовую смесь в зоне реакции. Газ нагревался до заданной температуры перед входом в реактор; внешний цилиндр реактора также был снабжен электроподогревом. Температура газа измерялась термопарами, установленными на входе и выходе из реактора. Состав газовых смесей задавался по показаниям ротаметров или реометров. После прохождения реактора газовая смесь пропусклась через стеклянные барботажные ловушки с поглотителями. Анализ полученных продуктов проводился по известным методикам [7-9].

Основная трудность нашей работы, так же как и работы [3], — определение величины поглощенной энергии в газе. Эта величина определялась на основании измерения токов ионов I и переносимой ими энергии Q . Измерения осуществлялись с помощью цилиндра Фарадея специальной конструкции, устанавливаемого на месте реактора. Токосъемный электрод прибора представлял собой открытый в направлении пучка латунный цилиндр размером 100 × 20 мм, который был укреплен на слюдяных держателях внутри коаксиального внешнего цилиндра, имевшего алюминиевое окошко (35 мк) и откачанного до 10⁻⁵ мм рт. ст.

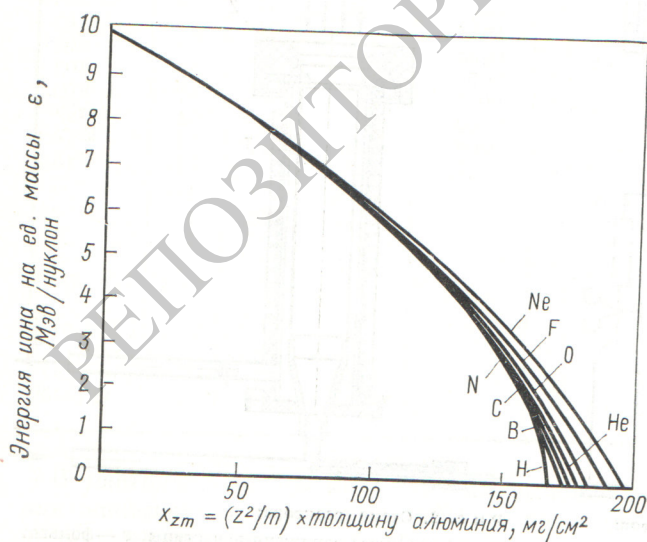


Рис. 3. Кривые пробег — энергия для различных тяжелых ионов.

Дно внутреннего цилиндра снабжено подогревателем известной мощности (Q_i), к нему подведена термопара и проводники для съема ионного тока. Стенки внешнего цилиндра, охлаждаемые водой, имели постоянную температуру, что позволяло стандартизировать перенос тепла от внутреннего цилиндра к внешнему.

Путем предварительной градуировки была установлена связь между мощностью энерговыделения Q и температурой латунного блока T . Зависимость $T = T(Q)$ использовалась для определения энергии ионного пучка.

Описанная методика позволяет в принципе путем одновременного измерения в цилиндре Фарадея величин Q_Φ и I_Φ определять энергию и заряд ускоренных тяжелых ионов:

$$Q_\Phi = rN\bar{\epsilon}A, \quad I_\Phi = N\bar{Z}e,$$

где Q_Φ (вт) и I_Φ (мкА) — тепловая мощность и ток, снимаемые с цилиндра Фарадея; N (сек⁻¹) — число тяжелых частиц, попадающих в цилиндр в 1 сек; $\bar{\epsilon}$ и \bar{Z} — средние значения энергии (Мэв/нуклон) и заряда тяжелых ионов после прохождения окошек ускорителя, цилиндра Фарадея и фольги-монитора; A — массовое число; r (дж/Мэв) = e (мкк) = $1,6 \cdot 10^{-13}$ — пересчетные коэффициенты. Таким образом,

$\frac{Z}{\epsilon} = \frac{I_\Phi}{Q_\Phi} A$. Можно проследить изменение этого отношения в зависимости от R/R_0 , где R_0 — пробег иона; R — толщина тормозной фольги.

Для дозиметрических целей достаточно знать Q_Φ . В опытах с различными ионами эта величина лежала в пределах 1-5 мт. Доза в реагирующем газе вычислялась, исходя из измеренных значений Q_Φ с учетом кривых Брегга и зависимости пробег — энергия для тяжелых ионов (рис. 3) [4], а также температуры (плотности) газа.

Для проведения серийных радиационнохимических исследований удобно связать значения Q_Φ и I_Φ , измеряемые с помощью цилиндра Фарадея, с величинами токов в ионопроводе (I_0) и на фольге-мониторе (I_M). Отношения I_Φ/I_0 и Q_Φ/I_0 зависят от степени фокусировки пучка ионов; в среднем $I_\Phi : I_0 = 1 : 3$, что соответствует прозрачности α сетки, на которой смонтирована выходная фольга циклотрона. Для ионов неона $Q_\Phi/I_0 = 1,23$. Согласно данным работы [10], обратным рассеянием ионов и электронов в цилиндре Фарадея, а также попаданием выбитых из входной фольги электронов на токосъемный электрод можно пренебречь. Действительно, задерживающее элек-

трическое поле порядка 40 в, приложенное между входной фольгой и токосъемным блоком цилиндра Фарадея, какого-либо влияния на измеряемый ток не оказывало.

После замены цилиндра Фарадея на реактор с помощью специального съемного пробника измеряли ток I_0 , затем пучок фокусировали для достижения максимального значения I_M и проводили радиационнохимический эксперимент. В ходе опыта периодически измеряли токи I_0 и I_M , а в случае необходимости проводили подстройку пучка.

Результаты опытов представлены на рис. 4—6.

Система азот — кислород. Газообразная смесь $N_2 + O_2$ при соотношении компонентов 1 : 1 и $p = 1 \text{ ат}$, $t = 25^\circ \text{ С}$ в проточных условиях ($\tau = 0,7 \text{ сек}$) подвергалась воздействию пучков ионов с различной массой и зарядом (C_6^{22} , O_8^{16} , $Ne_{10}^{20, 22}$, Ar_{18}^{40}). В этой серии опытов мощность дозы в расчете на объем реактора составляла $2 \cdot 10^{21} - 2 \cdot 10^{23} \text{ эв/ч}$, абсолютные выходы NO_2 лежали в пределах 5—70 мг/ч. На рис. 4 представлена зависимость величины $G(NO_2)$ от заряда бомбардирующих ионов. Для Z , равных 6, 8, 10, величины $G(NO_2)$ близки и составляют в среднем $0,33 \pm 0,08 \text{ мол/100 эв}$. Для $Z = 18$ значение радиационного выхода аргона больше, однако в этом случае больше и ошибка $\Delta G = (\pm 40\%)$, что связано с трудностью работы с ионами аргона (малые токи, не известна кривая Брэгга).

Система — газообразный аммиак. В этих опытах в качестве ионизирующего агента использовались ускоренные ионы Ne^{20} или Ne^{22} . Мощность дозы составляла $2 - 8 \cdot 10^{22} \text{ эв/ч}$ на реактор, абсолютные значения выхода N_2H_4 равны 0,5—9 мг/ч.

Исследовались зависимости выхода гидразина от величины средней температуры (20—250° С) в объеме реактора (см. рис. 5) для постоянной скорости протока $q = 200 \text{ л/ч}$ ($\tau = 0,9 \text{ сек}$), а также от скорости протока (см. рис. 6) при $T = 20^\circ \text{ С}$ ($q = 100 \div 500 \text{ л/ч}$). Линейная зависимость выхода от q в пределах 100—500 л/ч указывает на достижение стационарной концентрации гидразина в аммиаке. Время достижения стационарной концентрации $t_{\text{ст}} \leq 0,35 \text{ сек}$, отсюда эффективная константа скорости разложения гидразина атомами и радикалами (R_i)

$$\lambda = \sum k_i R_i > 3 \text{ сек}^{-1},$$

где k_i — константы скоростей элементарных реакций $R_i + N_2H_4 \rightarrow \text{прод.}$

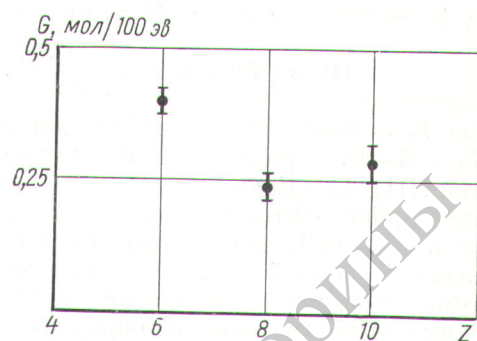


Рис. 4. Зависимость радиационного выхода NO_2 от заряда иона (система $N_2 : O_2 = 1 : 1$; $p = 1 \text{ ат}$, $t = 20^\circ \text{ С}$).

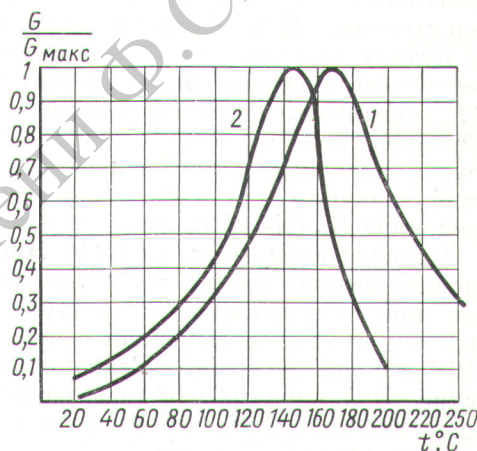


Рис. 5. Зависимость $G(N_2H_4)$ от температуры: 1 — для электронов; 2 — для ионов $Ne^{20, 22}$ ($e = 7 \text{ Мэв/ион}$).

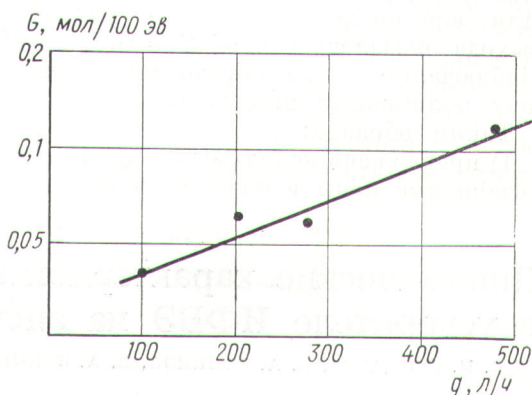


Рис. 6. Зависимость $G(N_2H_4)$ от скорости протока q ($D = 2,7 \cdot 10^{22} \text{ эв/ч}$, $t = 20^\circ \text{ С}$).

В условиях настоящих опытов (высокая мощность дозы δ , низкая — T) определяющей в разложении гидразина является реакция $H + N_2H_4 = H_2 + N_2H_3$ с $k_2 = 0,58 \times$

$\times 10^{-12} e^{-2000/RT}$ см³/сек. В то же время

$$(H) \approx (NH_2) \approx \sqrt{\frac{\delta \cdot 10^{-2} \cdot G_0}{3k_1}},$$

где k_1 — константа рекомбинации радикалов; $G_0 = 5-12$ — радиационный выход разложения NH_3 [11]. Если синтез и разложение гидразина происходит в пределах пучка, то $k_2 (H) \gg 2 \div 3 \text{ сек}^{-1}$, что согласуется с экспериментальной оценкой λ . С изменением температуры аммиака выход гидразина проходит через максимум. Кинетические причины этого явления рассмотрены в работе [12]. Для сравнения на рис. 6 приведена аналогичная зависимость, полученная с использованием ускоренных электронов. При близких мощностях дозы в пучках тяжелых и легких частиц ($\sim 10^{18}$ эв/см³/сек) значения оптимальных температур (T_m) оказываются также близкими (150—170° С). Однако отношение $G(T_m) : G(20^\circ \text{ С}) = 10$ в случае ускоренных ионов меньше соответствующей величины для электронов. При $T = T_m$ величина $G_m(N_2H_4)$ составляет 0,6 мол/100 эв. Система азот — метан (7:3). В этом случае использовались ионы C^{12} и O^{16} . Опыты проводили при комнатной температуре. Величину поглощенной дозы изменяли в пределах $10^{22} - 10^{23}$ эв/ч на реактор. Радиационный выход синильной кислоты оказался равным $0,084 \pm 0,040$ мол/100 эв, а абсолютные выходы HCN составляли 0,4—3,0 мг/ч. Была сделана попытка определить полный спектр азотсодержащих продуктов. Методом газовой хроматографии идентифицировали пики ацетонитрила и аминов. Для ацетонитрила величина радиационного выхода оказалась равной $G = 0,08$ мол/100 эв. Наблюдалось также образование азотсодержащих полимерных продуктов.

Таким образом:

1) предложено использовать ускоренные многозарядные ионы в качестве бомбардирующих

частиц для моделирования радиационнохимического действия осколков деления;

2) разработана методика проведения радиационнохимических исследований с использованием пучка многозарядных ионов циклотрона в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ;

3) получены предварительные результаты для некоторых газообразных азотсодержащих систем. На примерах синтеза NO_2 , N_2H_4 , HCN в проточных условиях исследовалась зависимость выхода продукта от типа тяжелого иона, температуры и скорости протока газа.

Авторы выражают благодарность Г. Н. Флёрову за интерес и поддержку работы.

Поступила в Редакцию 29/IX 1969 г.
В окончательной редакции 22/VII 1970 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Goldanskii, Yu. Kagan. Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes, **11**, 1 (1961).
2. А. М. Кабакчи, Я. И. Лаврентович, В. В. Пеньковский. Химическая дозиметрия ионизирующих излучений. М., Изд-во АН УССР, 1963.
3. R. Shuler. J. Phys. Chem., **11**, 8712 (1967).
4. L. Northcliffe. Ann. Rev. Nucl. Sci., **13**, 67 (1963).
5. И. В. Верещинский, А. К. Пикаев. Введение в радиационную химию. М., Изд-во АН СССР, 1963.
6. Г. Молер. Радиационная химия. М., Госатомиздат, 1963.
7. Е. В. Алексеевский, Р. К. Гольд, А. П. Мусакин. Количественный анализ. М., Гостеххимиздат, 1957.
8. G. Watt. Analyt. Chem., **24**, 2006 (1952).
9. В. М. Панова, П. А. Лурье. «Заводская лаборатория», **26**, 673 (1955).
10. Н. М. Зудков и др. В сб. «Ядерное приборостроение». Вып. IV. М., Атомиздат, 1967, стр. 95.
11. Fundamental Processes in Radiation Chemistry. Interscience Publisher., 1968.
12. Б. Г. Дзантиев, Г. В. Нечипор. «Химия высоких энергий», **3**, № 4, 368 (1969).

Динамические характеристики ускоренного пучка протонов в ускорителе ИФВЭ на энергию 70 Гэв

В. И. ГРИДАСОВ, Б. А. ЗЕЛЕНОВ, В. А. ЗЕНИН, К. П. МЫЗНИКОВ

В настоящей работе определены зависимости амплитуд радиальнофазовых колебаний и размеров ускоренного пучка от его энергии, найдены функции распределения частиц по амплитудам радиальных и вертикальных бетатронных колебаний. Эти сведения о пучке необходимы при решении вопросов, связанных с выводом

частиц из ускорителя. В экспериментах использована методика, подобная описанной в работе [1].

Зависимость амплитуд радиальнофазовых колебаний и энергетического разброса от энергии ускоренного пучка. В процессе ускорения частицы совершают фазовые колебания относи-

УДК 621.384.02