

## ARTIGO

### CONSEQUÊNCIAS QUÍMICAS DAS TRANSFORMAÇÕES NUCLEARES. PARTE I.

Carol H. Collins, Fernando M. Lanças, J.C. de Andrade e Kenneth E. Collins  
*Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas CP 1170 - 13.100 Campinas - SP, Brasil*

(Recebido em 27/10/1978)

O crescente interesse que se nota atualmente pela ciência nuclear e a importância das implicações futuras que se originarão através do conhecimento sistemático das reações químicas provocadas por processos eletrônicos de alta energia e/ou pelo recuo nuclear, motivaram a publicação desta revisão. O enfoque principal será a química dos átomos que recebem impulsos, às vezes violentos, provocados por reações nucleares.

Dedicado ao Prof. John E. Willard on the occasion of his 70th birthday.

## 1. INTRODUÇÃO

Qual será o destino de um átomo (ex: carbono, iodo, cobalto, etc.) que se desloca em um meio (ex: água, benzeno, ar), com alta energia cinética? Qual será a forma química de um átomo de bromo ao sofrer a perda repentina de 6 a 8 dos seus elétrons, em meio a um ambiente químico de  $CCl_4$  ou hexano?

Em geral, o recuo sofrido por um átomo durante uma transformação nuclear lhe confere energia cinética elevada e/ou produz espécies altamente carregadas. Desta forma, as respostas para as perguntas inicialmente formuladas, e outras semelhantes, relacionadas com a química destas espécies energéticas, podem ser obtidas através do estudo das Consequências Químicas das Transformações Nucleares.

Esta revisão será iniciada com o histórico e a terminologia desta área da ciência e, em sequência, serão apresentados os seus aspectos teóricos e experimentais.

### 1.A. HISTÓRICO

O comportamento químico dos átomos após sofrerem uma transformação nuclear ( $n, \gamma$ ) tem despertado o interesse dos pesquisadores desde 1934, quando Fermi e colaboradores<sup>1</sup> descobriram que era possível preparar um grande número de radionuclídeos artificiais por irradiação neutrônica de elementos químicos. Contudo, em inúmeros casos, os átomos radioativos formados era isótopos dos átomos alvo e, por isto, não podiam ser satisfatoriamente separados por processos químicos.

O interesse por um método que permitisse isolar as espécies radioativas, fez com Szilard e Chalmers<sup>2</sup> em 1934 irradiassem um composto, ao invés de um elemento. Os átomos radioativos poderiam ter suas ligações químicas rompidas. Livres, eles teriam propriedades químicas diferentes de quaisquer outras espécies do sistema e, presumivelmente, seriam separáveis quimicamente. Desta forma, eles irradiaram iodeto de etila com nêutrons lentos e constataram que uma fração significativa de átomos radioativos de iodo, formados pela reação nuclear  $^{127}\text{I} (n, \gamma) ^{128}\text{I}$ , podiam ser separados por uma simples extração em fase aquosa, onde o  $^{128}\text{I}$  estaria sob a forma de iodeto ( $^{128}\text{I}^-$ ), isto é, na forma inorgânica.

Em 1935 Fermi e colaboradores<sup>3</sup> interpretaram teoricamente o efeito descoberto por Szilard e Chalmers, em termos de um recuo nuclear subsequente ao processo ( $n, \gamma$ ) (discutido em detalhe no capítulo II).

Após estas descobertas as pesquisas neste campo tiveram uma evolução considerável, envolvendo alguns milhares de trabalhos científicos sobre este assunto.

### 1.B. TERMINOLOGIA

Apesar da grande quantidade de trabalhos publicados, ainda não existe um consenso geral a respeito de uma nomenclatura que especifique o campo de pesquisa sob consideração. Os termos "Química das Reações de Szilard e Chalmers", "Química dos Átomos Quentes" e "Consequências Químicas das Transformações Nucleares" são os mais utilizados.

O termo Química das Reações de Szilard e Chalmers (o mais antigo e ora em desuso) refere-se ao estudo dos fenômenos químicos que acompanham as ativações nucleares produzidas principalmente por nêutrons térmicos.

A expressão Química dos Átomos Quentes, que sugere a ocorrência de fenômenos envolvendo átomos de alta energia cinética em estados energéticos não usuais é, atualmente, a mais usada na literatura especializada. Como os átomos quentes podem ser produzidos por muitos fenômenos\*, entre os quais estão as reações nucleares, esta expressão define processos cujo âmbito vai além daquele a ser explorado neste trabalho.

\* Tais átomos podem ser produzidos por indução fotoquímica (por exemplo: uma molécula diatômica que absorve um fóton de alta energia, superior à energia da sua ligação química, provocando a sua dissociação<sup>4,5</sup>), por técnicas que envolvem processos cinéticos, chamadas técnicas de jatos atômicos ou moleculares (por exemplo: o jato supersônico<sup>6,7</sup>) e por implantação de átomos ou íons<sup>8</sup>, além de processos nucleares.

O termo Consequências Químicas das Transformações Nucleares será utilizado no decorrer do texto, apesar de ser considerado um tanto genérico, pois abrange qualquer tipo de reação nuclear. A fim de que seu uso seja conveniente, a transformação nuclear sob consideração será especificada.

### 1.C. OS MÉTODOS DE ANÁLISE

No estudo dos efeitos químicos das transformações nucleares, a maior dificuldade reside no fato de que somente uma quantidade muito pequena de espécie radioativa é formada durante a ativação nuclear, a qual muitas vezes está aquém do limite de detecção dos aparelhos convencionais (por exemplo: somente de  $10^8$  a  $10^{12}$  átomos são, geralmente, produzidos através de uma reação  $(n, \gamma)$ ). Neste campo de pesquisa, quase sempre utiliza-se medidas quantitativas de radioatividade. Tais medidas envolvem a determinação da atividade dos produtos formados, por meio da detecção dos raios  $\gamma$  ou das partículas  $\beta$  ( $\beta^+$  ou  $\beta^-$ ) emitidas no decaimento dos núclídeos ativados.

Quando substâncias gasosas ou líquidas são usadas como alvos, certos métodos químicos convencionais de separação, principalmente extração e cromatografia, podem ser utilizados para isolar os produtos gerados pelo processo nuclear. Nestes casos os detectores cromatográficos convencionais (por exemplo: os de índice de refração ou espectrofotométricos) não são suficientemente sensíveis para detectar as ultra microquantidades de substâncias radioativas. Utiliza-se para tal detectores de radioatividade. Às vezes, a detecção por espectrometria de carga (um método baseado na separação de produtos iônicos por espectrometria de massa) é usada nos estudos em fase gasosa. Também métodos eletroquímicos, tais como eletroforese ou eletrodeposição, são ocasionalmente utilizados na separação das espécies iônicas em líquidos.

Nos estudos em sólidos, os métodos de investigação podem ser físicos ou químicos. Dos métodos físicos que analisam "in situ" o estado dos átomos (ou íons), em sólidos, após uma reação nuclear, são mais utilizados a Espectroscopia Mössbauer e a Correlação Angular Perturbada, técnicas que fazem uso das propriedades nucleares de um radionúclídeo presente na amostra por marcação química, dopagem ou, alternativamente, por uma reação nuclear. Dependendo do radionúclídeo a ser estudado, estas técnicas apresentam sérias restrições. Algumas revisões sobre a aplicação da Espectroscopia Mössbauer no estudo de sólidos, com ênfase especial aos estudos das transformações nucleares, podem ser encontradas na literatura<sup>9-12</sup>. O uso da Correlação Angular Perturbada nos estudos das transformações nucleares também foi objeto da revisão<sup>13</sup>.

Outros métodos físicos nucleares, tais como a Alteração de Velocidades do Decaimento Nuclear<sup>13,14</sup> e Fluorescência Nuclear Ressonante<sup>15</sup>, são tidos como métodos de vanguarda. Eles ainda não estão suficientemente bem desenvolvidos para fornecerem informações seguras no estudo das consequências químicas das transformações nucleares.

Vários métodos físicos não fundamentados nas propriedades de radionúclídeos, como Espectroscopia Óptica<sup>16</sup>, Ressonância Paramagnética Eletrônica<sup>17,18</sup>, Ressonância Nuclear Quadropolar<sup>19</sup>, Medidas da Condutividade Elétrica<sup>20</sup>, etc., têm utilidade considerável em estudos no estado sólido. Como outros métodos, eles possibilitam relacionar os efeitos de "defeitos" e de fase com a química de recuo.

Dos métodos químicos usados na análise dos sólidos submetidos à irradiação, a maior parte envolve a dissolução da amostra em um solvente adequado, antes da separação e análise das espécies marcadas. Em outro procedimento, as espécies marcadas podem ser liberadas para uma fase gasosa por aquecimento do sólido. Também é usada a extração das espécies marcadas por um solvente no qual o sólido original seja muito pouco solúvel.

Em qualquer caso, torna-se necessário inferir dos resultados obtidos na análise, a natureza das espécies presentes dentro do sólido, considerando todas as suas possíveis reações.

O comportamento químico (aparente) das espécies presentes em ultra-baixas concentrações, como é o caso dos produtos radioativos obtidos após a ativação nuclear de compostos químicos, pode diferir bastante daquele usualmente observado em escala macroscópica. Isto significa que os procedimentos usados com sucesso na separação de gramas ou miligramas de uma substância podem não ser satisfatórias ao nível de nano- ou picogramas. Geralmente os procedimentos cromatográficos são empregados com sucesso. Outros, como destilação, precipitação, eletrodeposição, extração, etc., também servem quando se adicionam carregadores à amostra, antes da análise, para ajudar nas separações e identificações.

Como durante os estudos das consequências químicas das transformações nucleares sempre é necessário a separação de espécies em escalas de ultra microquantidades, tais análises têm que ser feitas meticulosamente.

Mesmo com todas estas restrições, já existem diversas informações a respeito de sistemas químicos submetidos a transformações nucleares, mas muitas outras serão necessárias antes que o problema seja equacionado de modo razoável.

### 1.D. OBJETIVOS DA PRESENTE REVISÃO

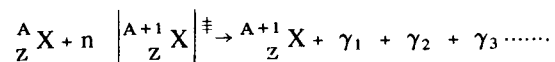
Esta revisão tem como objetivo ordenar, de modo racional e crítico, alguns resultados experimentais e as várias teorias elaboradas para explicar os fenômenos químicos que ocorrem durante e após as reações nucleares em um composto alvo. Também tentar-se-á discutir e esclarecer alguns tópicos básicos, sob o ponto de vista dos autores. Serão enfatizados os conceitos mais gerais da área de pesquisa em questão, visto que não se pretende fazer uma revisão completa do assunto. Um destaque especial será dado aos efeitos produzidos pela transformação nuclear  $(n, \gamma)$ , que são os mais estudados.

Informações adicionais e diferentes pontos de vista podem ser encontrados em outras revisões sobre o assunto<sup>4,20-27</sup>.

## II. O RECUO NUCLEAR E A RUPTURA DE LIGAÇÕES QUÍMICAS

### II.A. RUPTURAS DEVIDAS À CAPTURA RADIATIVA DE NÉUTRONS TÉRMICOS

Pode-se representar a captura radiativa de um nêutron pelo núcleo de um átomo através da equação:



onde  ${}^A_Z X$  é um átomo de número atômico  $Z$  e número de massa  $A$  e  $\left| {}^{A+1}_Z X \right|^{\ddagger}$  é o núcleo composto produzido quando  ${}^A_Z X$  captura um nêutron. Este núcleo composto permanece no estado excitado por um intervalo de tempo muito pequeno (inferior a  $10^{-18}$  s).

A desexcitação do núcleo composto pode ocorrer pela emissão de partículas, quando este processo é energeticamente possível, ou pela emissão de um ou mais fótons  $\gamma$  (denominados fótons  $\gamma$  de captura). Em geral, observa-se a emissão dos fótons  $\gamma$  em cascatas, que se completam no período de  $10^{-13}$  s.

Associada à emissão de um fóton  $\gamma$ , tem-se uma quantidade de movimento,  $P$ , tal que:

$$P = \frac{E_\gamma}{c}$$

onde  $E_\gamma$  é a energia do fóton  $\gamma$  e  $c$  a velocidade da luz.

À Conservação da Quantidade de Movimento requer que um núcleo, ao desexcitar-se com a emissão de um raio  $\gamma$ , sofra um recuo com quantidade de movimento igual à do fóton  $\gamma$  e na direção oposta. Se somente um fóton  $\gamma$  é emitido no processo (Fig. 1), a energia de recuo,  $E_r$  (em eV) é dada por:

$$E_r = \frac{536 E_\gamma^2}{M_a}$$

onde  $E_\gamma$ , a energia do fóton  $\gamma$ , é usada em MeV e  $M_a$ , a massa atômica do átomo alvo, em unidades de massa atômica (u.m.a.).

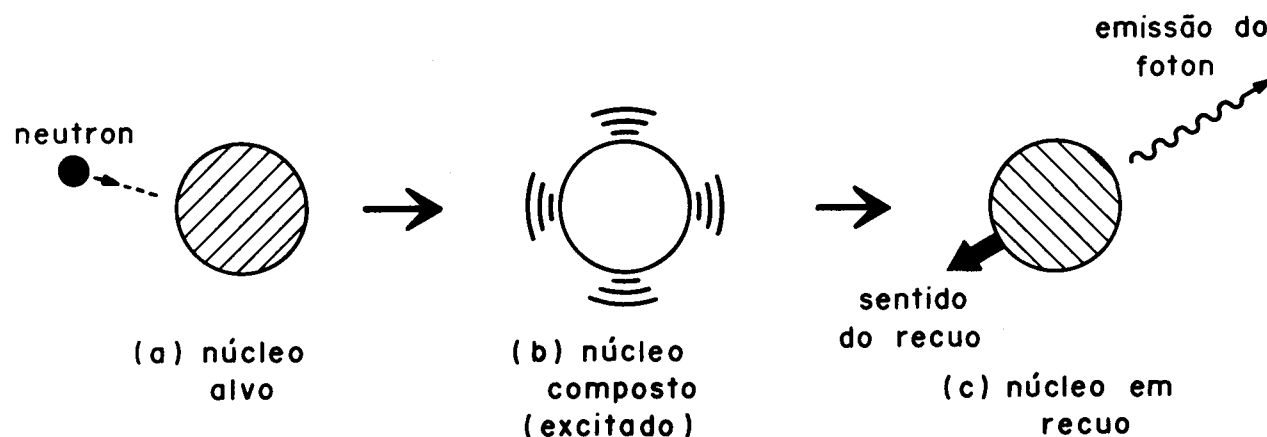


Fig. 1: Ativação e desexcitação de um núcleo com emissão de um único fóton  $\gamma$  de captura.

No caso da emissão de um fóton de 8,5 MeV por um átomo de massa 50 u.m.a. (átomo de cromo), a energia de recuo,  $E_r$ , será de 775 eV. Deve-se esperar efeitos químicos importantes, pois a energia de uma ligação covalente está ao redor de 4 eV.

Entretanto, num processo de desexcitação do núcleo composto tem-se, geralmente, a emissão de vários fótons  $\gamma$  em cascata, ao invés de um único fóton  $\gamma$  de energia máxima. A Fig. 2 mostra claramente a complexidade das várias cascatas gama que contribuem na desexcitação de um núcleo de  ${}^{51}\text{Cr}^{28}$ . A probabilidade relativa das várias transições estão indicadas pelas intensidades das setas que as descrevem no diagrama. Sendo assim, a energia de recuo, na maioria dos casos, não terá o seu valor máximo, mas sim, será representada por uma função de distribuição complexa, que reflete as contribuições isoladas das várias cascatas para a probabilidade relativa da emissão.

A influência do termo quadrático,  $E_\gamma^2$ , na equação da energia de recuo acima indicada, mostra que os fótons de maior energia de uma determinada cascata têm uma contribuição muito maior no recuo nuclear que os de energia mais baixa. Sendo assim, o recuo real sofrido por um certo átomo é controlado pelas energias e orientações relativas de um pequeno número

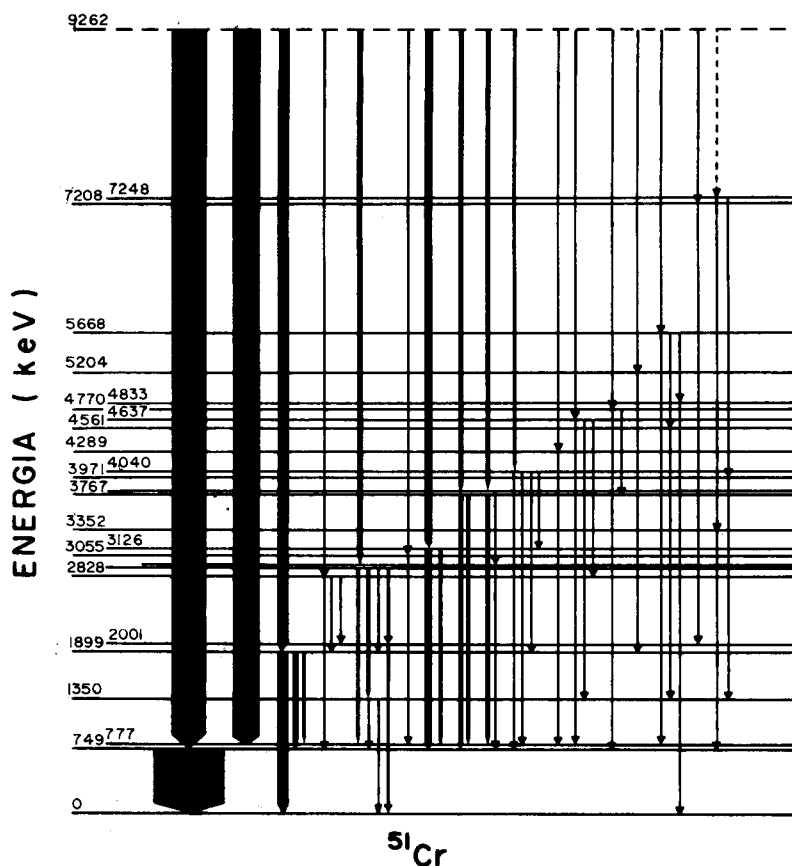


Fig. 2 - Desexcitação de núcleos de cromo-51, mostrando as emissões de vários fótons  $\gamma$  de captura em cascata (modificado de Kopecky<sup>28</sup>).

dos fótons emitidos que são os de energias mais elevadas. Se, por exemplo, dois fótons  $\gamma$  de energias  $E_{\gamma_1}$  e  $E_{\gamma_2}$  são simultaneamente emitidos em direção diferentes e com correlação angular, a quantidade de movimento,  $P$ , do átomo de recuo pode ser calculada por:

$$P^2 = \frac{E_{\gamma_1}^2}{c^2} + \frac{E_{\gamma_2}^2}{c^2} + \frac{2E_{\gamma_1} E_{\gamma_2}}{c^2} \cos \theta .$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre as direções dos dois fótons emitidos. Quando  $\theta$  se aproxima de  $180^\circ$ ,  $P$  tende para o seu valor mínimo. A existência destas correlações angulares em torno de  $180^\circ$  é, em grande parte, a responsável pela não ocorrência de ruptura das ligações químicas do átomo de recuo.

No caso da emissão de múltiplos fótons, a probabilidade de cancelamento parcial da quantidade de movimento cresce, podendo, inclusive, levar à não-ruptura da ligação química do átomo que capturou o nêutron<sup>29</sup>.

Sob estas considerações percebe-se, facilmente, que o cálculo da energia de recuo exigiria um conhecimento detalhado do número, energia e correlação angular dos fótons  $\gamma$  de captura emitidos. Entretanto, somente para alguns núclídeos, tais como  $^{36}\text{Cl}^{31}$ ,  $^{32}\text{P}^{32}$ , e  $^{51}\text{Cr}^{33}$  os espectros  $\gamma$  de captura são suficientemente bem conhecidos. Os resultados destes cálculos, no caso do  $^{51}\text{Cr}^{33}$  (vide Fig. 2) indicam que quase todos os átomos de recuo possuem energias de recuos maiores que 50 eV; destes, mais de 55% apresentam energias superiores a 700 eV. Considerando estes altos valores de energia de recuo, é de se esperar que as ligações químicas deste átomo sejam rompidas.

## II.B. RUPTURAS DEVIDAS À EMISSÃO DE PARTÍCULAS PESADAS

Transformações nucleares do tipo  $(n, 2n)$ ,  $(n, \alpha)$  e  $(n, p)$ , nas quais ocorrem emissões de partículas pesadas, são produzidas por nêutrons, geralmente de alta energia.

No caso da emissão de partículas, a energia média de recuo,  $E_r$ , pode ser escrita como:

$$\bar{E}_r = E_c \left[ \frac{(M_a \cdot m_1)}{(M_a + m_2)^2} + m_2 \frac{(m_2 + M_a - m_1)}{(M_a + m_2)^2} \left\{ 1 + \frac{Q}{E_c} \frac{(M_a + m_2)}{(m_2 + M_a - m_1)} \right\} \right]$$

onde  $E_c$  é a energia cinética da partícula incidente e  $m_1$  é sua massa,  $m_2$  é a massa da partícula emitida,  $M_2$  é a massa atômica do átomo alvo e  $Q$  é a energia interna liberada durante a reação nuclear.

As energias de recuo típicas destes processos são da ordem de dezenas ou centenas de keV como indicado na Tabela I.

Átomo de Recuo	Processo Nuclear	Energia de Recuo (MeV)
$^3\text{H}$	$^6\text{Li} (n,\alpha) ^3\text{H}$	2,73
$^3\text{H}$	$^3\text{He} (n,p) ^3\text{H}$	0,192
$^{11}\text{C}$	$^{12}\text{C} (\gamma,n) ^{11}\text{C}$	-1,0
$^{11}\text{C}$	$^{12}\text{C} (n,2n) ^{11}\text{C}$	-1,0
$^{14}\text{C}$	$^{14}\text{N} (n,p) ^{14}\text{C}$	0,045
$^{39}\text{Cl}$	$^{40}\text{Ar} (\gamma,p) ^{39}\text{Cl}$	-0,1

Tabela I. Energias de recuo devida a alguns processos de ativação que emitem partículas pesadas.

Com este nível de energia o processo nuclear causa, invariavelmente, a ruptura de ligações químicas da molécula alvo.

Além das reações induzidas por partículas neutras (nêutrons), as reações de alta energia provocadas por partículas carregadas produzidas em ciclotrons, como as (p,  $\alpha$ ) e (d,n) e as reações produzidas por fótons com energias acima de 10 MeV, como as ( $\gamma,n$ ) e ( $\gamma,p$ ), também produzem átomos de recuo com energias da ordem de 0,1 MeV ou mais.

Reações especialmente interessantes são as do tipo ( $\gamma,n$ ) e (n,2n), porque, a menos de suas energias que são notavelmente superiores as das reações de captura radiativa de nêutrons térmicos, os átomos produzidos são idênticos àqueles obtidos neste último processo. Assim, uma comparação dos produtos formados por estes diferentes processos nucleares, permite que se faça uma análise dos efeitos do recuo, criados por átomos de diferentes energias.

## II.C. RUPTURAS DEVIDAS A PROCESSOS DE AUTO-IONIZAÇÃO

### II.C.1. TRANSIÇÃO ISOMÉRICA

O núcleo produzido de uma transformação nuclear pode desexcitar-se até um estado metaestável, cuja meia vida pode variar desde frações de segundo até vários anos. Deste estado metaestável o núcleo decai para o seu estado fundamental liberando a diferença de energia por um processo denominado transição isomérica. Dois exemplos conhecidos deste fenômeno são os pares  $^{60m}\text{Co}$ :  $^{60}\text{Co}$  e  $^{80m}\text{Br}$ :  $^{80m'}\text{Br}$  (Fig. 3). Para o  $^{60m}\text{Co}$ , a desexcitação ocorre diretamente para o estado fundamental, enquanto que no caso do  $^{80m}\text{Br}$  o decaimento ocorre em duas etapas sendo uma delas através de um estado metaestável intermediário de meia-vida curta.

A transição isomérica pode ocorrer por emissão de raios  $\gamma$  ou por conversão interna.

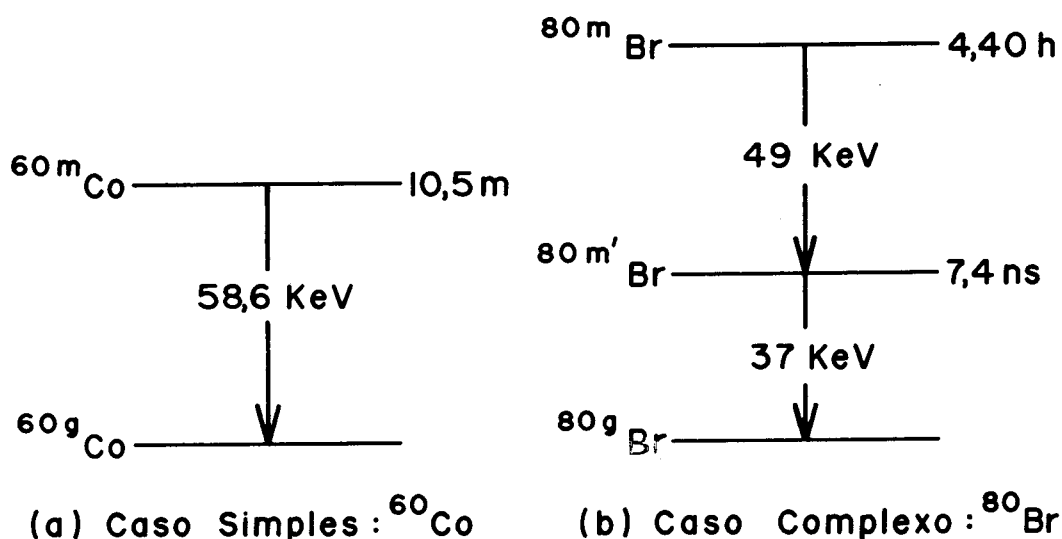


Fig. 3 - Exemplos de decaimento nuclear por transição isomérica.

## II.C.2. CONVERSÃO INTERNA

Conversão interna é descrita como um processo de transferência direta de energia do núcleo excitado para um elétron das camadas K, L, etc. Em consequência, um elétron é expulso do átomo com uma energia cinética igual à de excitação nuclear, diminuída da energia de ligação do elétron ao núcleo. A perda do elétron cria uma lacuna em uma camada interior do átomo e configura uma situação de alta energia potencial, resultando em um íon de carga positiva unitária. Para minimizar a energia potencial do sistema ocorre um rápido reajuste eletrônico (em  $10^{-17}$ – $10^{-15}$  s) por emissão de raios-X e/ou pelo chamado processo Auger.

## II.C.3. O PROCESSO AUGER

A lacuna formada pelo processo da conversão interna pode ser preenchida por um elétron de um nível mais externo do átomo, criando assim uma outra lacuna. A diferença de energia de ligação deste elétron que mudou de nível eletrônico pode ser transferida para um outro elétron do seu nível original ou um mais externo o qual, sendo também expelido, induz a formação de carga atômica +2. Este processo é denominado Efeito Auger ou Processo Auger.

Estas duas lacunas são preenchidas por elétrons das camadas menos fortemente ligadas que a camada L e mais dois elétrons podem ser emitidos ao mesmo tempo. Após estes eventos, a carga elétrica será +4. Estas cascatas prosseguirão através do átomo em direção à camada de valência e, dependendo do tamanho do átomo, resultará em espécies iônicas de carga muito alta. A Fig. 4 mostra um exemplo de ionização interna de um átomo induzida pelo processo Auger, iniciada pela conversão interna na camada K de um átomo de Xe. Todas as etapas deste diagrama são energeticamente possíveis, sendo que existem ainda outras etapas com igual probabilidade de ocorrência.

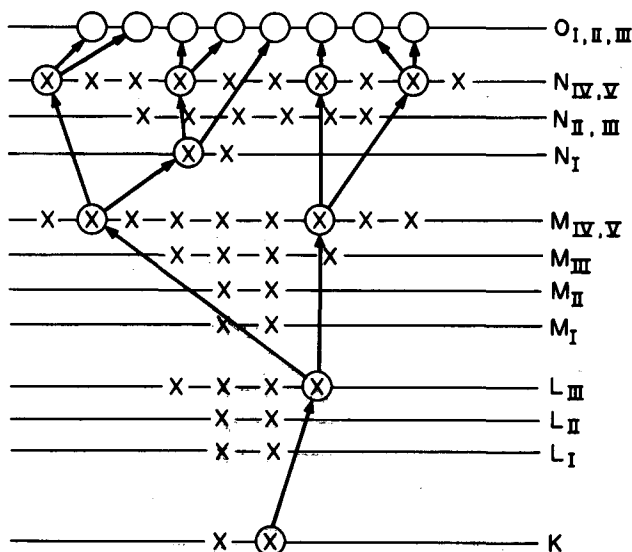


Fig. 4 - Exemplo de um tipo de ionização interna de um átomo induzida pelo processo Auger.

Desde que muitas transições eletrônicas são energeticamente possíveis, existe um grande número de alternativas para a formação das cascatas de lacunas em direção à camada mais externa do átomo.

Em competição com este processo em cada etapa, tem-se emissão de raios-X.

Desta maneira, a forma do espectro de carga representará um balanço determinado pelas possibilidades de conversão interna nas várias camadas e subcamadas do átomo e as probabilidades relativas das numerosas transições com emissão de raios-X e das várias transições não radiativas energeticamente possíveis. Estados de baixa carga serão formados quando a lacuna original é preenchida, principalmente, por uma transição envolvendo emissão de raios-X, ou quando ocorre conversão em uma camada externa do átomo. Consequentemente, uma distribuição de estados carregados é observada. A Fig. 5, mostra a distribuição de cargas de átomos de bromo, inicialmente em uma molécula de  $CCl_3Br$ , após a remoção de um elétron da sua camada K por conversão interna e a ocorrência da resultante cascata Auger.

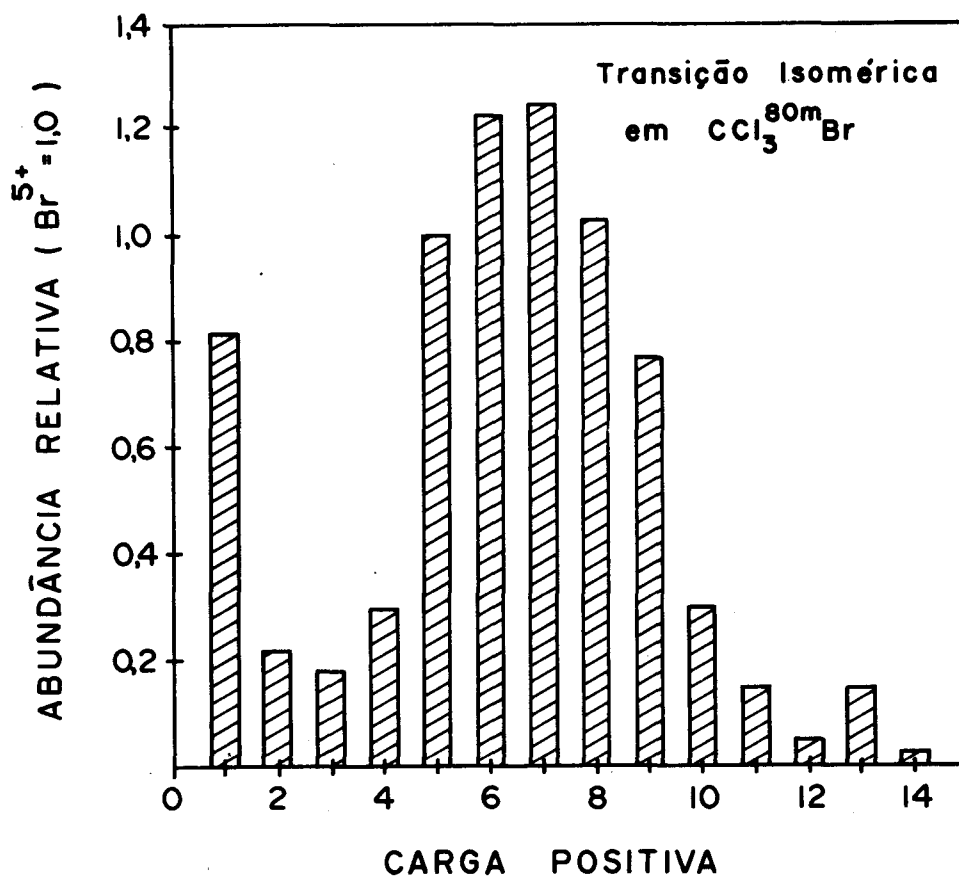


Fig. 5 - Distribuição de íons bromo após a ocorrência de processos Auger induzidos por transição isomérica com conversão interna em  $\text{CCl}_3 \text{ }^{80\text{m}}\text{Br}$  (modificado de Wexler<sup>34</sup>).

#### II.C.4. PROCESSOS ELETRÔNICOS DURANTE O RECUO

Tem-se evidenciado que o processo de conversão interna, além de ocorrer durante uma transição isomérica, pode ocorrer também durante a desexcitação de um núcleo composto, obtido por uma transformação nuclear<sup>35-38</sup>.

Se a conversão interna ocorre no início da cascata  $\gamma$  tem-se pouca evidência de tal processo (conversão interna) no final da trajetória de recuo, pois os eventos de neutralização ocorrem antes dele se completar.

Em outros casos (por exemplo: cascatas que possuem uma ou mais transições de desexcitação retardadas, após  $10^{-8}$  -  $10^{-10}$  s) a conversão interna pode ocorrer no final da cascata. A consequência direta disto, é que a energia cinética de recuo poderá ser dissipada antes da ocorrência da conversão interna, alterando o "destino" químico do átomo de recuo envolvido nestes processos eletrônicos.

#### II.C.5. EFEITOS PROVOCADOS PELOS PROCESSOS ELETRÔNICOS

Os efeitos eletrônicos provocados pelos processos descritos até o momento dependem acentuadamente da natureza do meio no qual ocorrem.

Em fase gasosa, depois que um átomo de uma molécula perde um elétron por conversão interna e a lacuna formada provoca o efeito Auger, é criado um "íon molecular-pai" de carga positiva elevada. Admite-se que, instantaneamente, esta carga se localiza no átomo que sofre o processo Auger, o que lhe confere uma elevada energia potencial. Então, rapidamente, elétrons de átomos adjacentes são capturados pelo átomo que sofreu o processo Auger. A consequência disto é uma redistribuição da carga positiva por toda a molécula, resultando em um arranjo de dois ou mais íons positivamente carregados, cuja forte repulsão provoca uma "explosão coulômbica"<sup>39</sup>, depois da qual eles se afastam com energias translacionais elevadas. Quando a carga Auger total é muito elevada (quando mais de dez elétrons são emitidos) cada átomo de uma molécula pequena pode ser um íon independente, como ilustrado na Fig. 6 para moléculas de  $\text{CH}_3\text{I}$ .

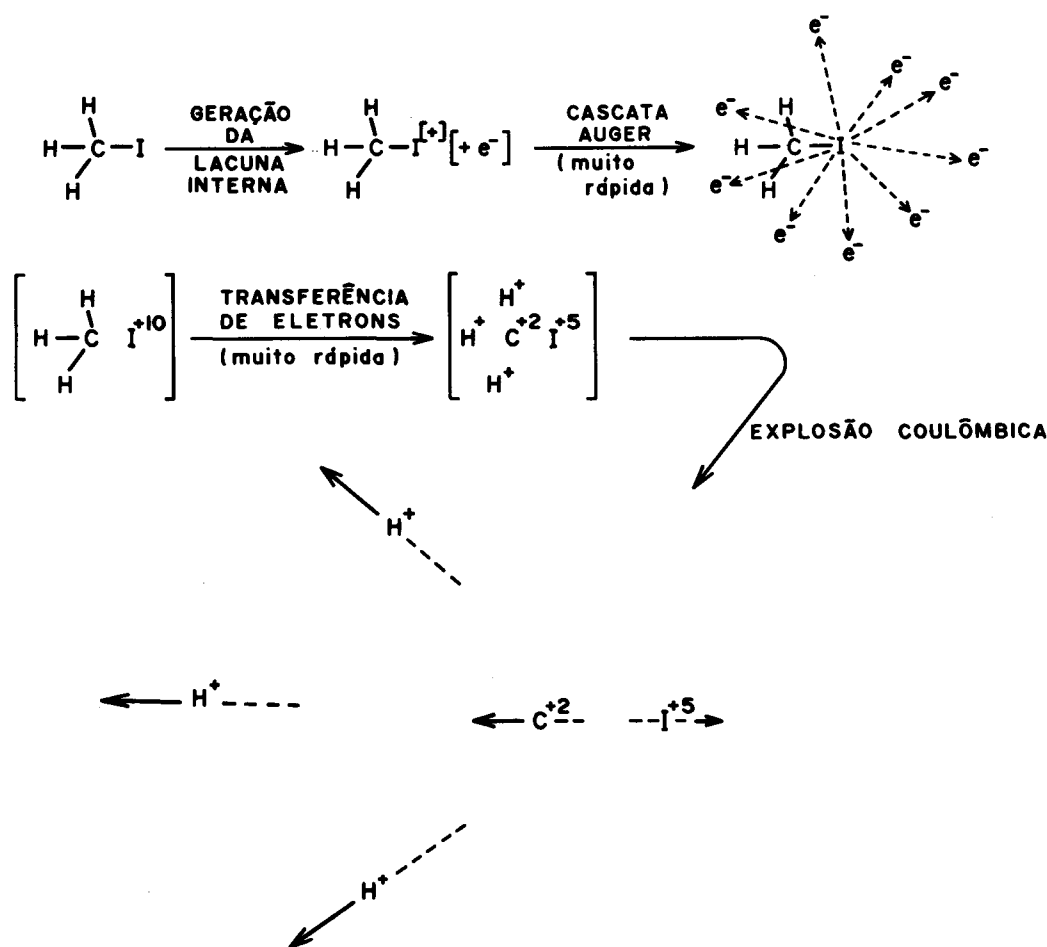


Fig. 6 - Esquema da "explosão coulômbica" sofrida por uma molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$  em fase gasosa.

O modelo da explosão coulômbica prevê que em quase todas as transições ocorre destruição de moléculas. Contudo, um trabalho recente<sup>40</sup> sobre a distribuição dos fragmentos carregados resultantes das cascatas Auger sofridas por átomos de bromo em moléculas  $\text{CH}_3^{80m}\text{Br}$ , na fase gasosa, indica que quantidades consideráveis de fragmentos moleculares poliatômicos, tais como  $\text{CH}_2\text{Br}^+$ ,  $\text{CHBr}^+$  e  $\text{CBr}^+$ , sobrevivem ao processo Auger. Isto constitui um resultado não consistente com o alto grau de fragmentação previsto pelo modelo da explosão coulômbica e até o momento não existe um modelo que leve em conta, quantitativamente, esta distribuição de fragmentos.

Em fases condensadas, a situação não pode ser descrita de forma tão simples, porque a estrutura multicatiônica produzida pelo processo Auger pode capturar elétrons de moléculas vizinhas. Isto provavelmente ocorre muito rapidamente (em menos de  $10^{-14}$  s).

Esta captura tem consequências imediatas muito importantes, tais como a neutralização de parte da carga da estrutura multicatiônica e o surgimento, em torno dela, de outras espécies catiônicas. Estas consequências implicam que, comparativamente aos sistemas gasosos, há uma maior possibilidade de redistribuição da carga positiva nas fases condensadas. Esta diminuição da densidade de carga produz repulsões eletrostáticas entre as espécies que não chegam a caracterizar uma explosão coulômbica. Deve ficar claro que as espécies resultantes deste processo menos violento não possuem cargas positivas tão elevadas quanto as suas similares em fase gasosa.

Pode-se acrescentar mais. Na fase condensada os percursos dos elétrons (cujas energias cinéticas são da ordem de somente dezenas de eV) não são longos e alguns deles podem retornar, via atração coulômbica, e neutralizar parte da estrutura multicatiônica. Se os elétrons Auger não retornarem à sua origem, eles reagirão com moléculas do sistema, produzindo ânions, que também podem neutralizar as espécies positivas que se encontrem ao seu redor, contribuindo ainda mais para a diminuição da densidade de carga positiva na região.

O resultado global em fases condensadas é que quantidades consideráveis das moléculas do composto pai original, ou sobrevivem intactas ou são reconstituídas, rapidamente, por uma redistribuição eletrônica<sup>41-43</sup>.



## II.D. RUPTURAS DEVIDAS AO DECAIMENTO BETA

Quando um átomo de uma molécula sofre um decaimento beta ( $\beta^-$ ,  $\beta^+$ ), ou uma captura de elétrons (C.E.), ele se transforma em um outro elemento químico (Fig. 7). Consequentemente, as ligações químicas do átomo original da molécula, se acomodam às características do novo átomo, sofrendo modificações significativas. O sistema eletrônico do novo átomo (e o da sua molécula) sofre um distúrbio provocado pela alteração da carga nuclear e além disso, adquire um impulso (recuo) devido à emissão da partícula beta e do neutrino. Somados, estes três fatores podem causar ruptura das ligações químicas originais e destruir a molécula.

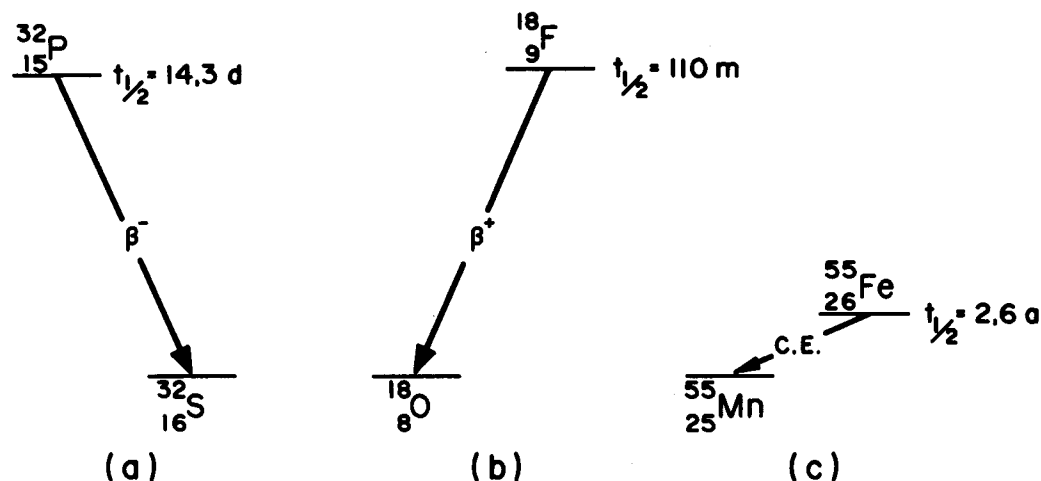


Fig. 7: Exemplos de decaimento beta: (a)  $\beta^-$ ; (b)  $\beta^+$ ; (c) captura eletrônica (C.E.).

Os dados da Tabela II fornecem uma idéia da extensão deste fenômeno e de como se rompem as ligações em fase gasosa, em decorrência de um decaimento beta. Aparentemente existe grande probabilidade de elevada fragmentação em moléculas por decaimento beta do bromo-82 em  $\text{CCl}_3$   $^{82}\text{Br}$ . Porém, o espectro dos produtos obtidos depois do decaimento é bem mais simples que o espectro resultante do processo mais energético de conversão interna com cascata Auger no  $\text{CCl}_3$   $^{82}\text{Br}$  (vide Tabela III).

Fragmentos	Abundância Relativa
$\text{CCl}_3^+$ ( $^{35}\text{Cl} + ^{37}\text{Cl}$ )	1,00
$\text{CCl}_2^+$	0,199
$\text{CCl}^+$	0,189
$\text{Cl}^+$	0,122
$\text{C}^+$	0,045
outros	0,01 (por cada fragmento)

Tabela II. Fragmentação do composto  $\text{CCl}_3$   $^{82}\text{Br}$  induzida pelo decaimento  $\beta^-$  do  $^{82}\text{Br}$  em fase gasosa<sup>34</sup>.

Fragmento	Abundância Relativa	Fragmento	Abundância Relativa
$\text{Br}^{+1}$	0,80	$\text{Cl}^{+1}$	( $^{35}\text{Cl} + ^{37}\text{Cl}$ ) 1,39
$\text{Br}^{+2}$	0,25	$\text{Cl}^{+2}$	" 0,99
$\text{Br}^{+3}$	0,21	$\text{Cl}^{+3}$	" 0,80
$\text{Br}^{+4}$	0,29	$\text{Cl}^{+4}$	" 0,40
$\text{Br}^{+5}$	1,00	$\text{Cl}^{+5}$	" 0,18
$\text{Br}^{+6}$	1,26	$\text{Cl}^{+6}$	" 0,29
$\text{Br}^{+7}$	1,27	$\text{Cl}^{+7}$	" 0,32
$\text{Br}^{+8}$	1,02	$\text{Cl}^{+8}$	" < 0,05
$\text{Br}^{+9}$	0,76	$(\text{CCl}_3\text{Br})^{+1}$	" < 0,02
$\text{Br}^{+10}$	0,29	$(\text{CCl}_3\text{Br})^{+2}$	" < 0,03
$\text{Br}^{+11}$	0,12	$(\text{CCl}_3)^{+1}$	" 0,68
$\text{Br}^{+12}$	0,02	$(\text{CCl}_3)^{+2}$	" < 0,03
$\text{Br}^{+13}$	0,12	$(\text{CCl}_2)^{+1}$	" 1,11
$\text{C}^{+1}$	1,41	$(\text{CCl})^{+1}$	" 0,59
$\text{C}^{+2}$	0,38		
$\text{C}^{+3}$	0,06		
$\text{C}^{+4}$	< 0,02		

Tabela III. Fragmentação do composto  $\text{CCl}_3$   $^{80\text{m}}\text{Br}$  induzida pela Transição Isomérica do  $^{80\text{m}}\text{Br}$  em fase gasosa<sup>34</sup>.

Os recuos decorrentes das emissões beta têm características bastante peculiares quanto às suas energias. Elas não possuem valores definidos, mas se distribuem espectralmente. Este fato tem uma explicação simples pois as energias das próprias partículas beta distribuem-se segundo um espectro que varia desde zero até uma energia máxima,  $E_{\beta}(\text{max})$ . A maior parte possui uma energia em torno da média. No caso de  $E_{\beta}(\text{max}) = 10^6$  eV, por exemplo, a  $E_{\beta}$  (média) é aproximadamente,  $3 \times 10^5$  eV.

Pode-se calcular a energia de recuo,  $E_r$ , de um átomo de massa  $M_a$  que emite uma partícula beta ( $\beta^-$  ou  $\beta^+$ ) de energia  $E_{\beta}$  (eV) pela expressão:

$$E_r(\text{eV}) = \frac{5,36 \times 10^{-10} (E_{\beta})^2}{M_a} + \frac{5,48 \times 10^{-4} (E_{\beta})}{M_a}$$

Para átomos de 60 u.m.a. e que emitem partículas beta, com  $E_{\beta}(\text{max}) = 10^6$  eV, o espectro das energias de recuo tem um máximo em 18 eV. Contudo, a maior parte dos átomos ativados possuem energias de recuo menores que 5 eV.

Como se vê na equação anterior, quanto maior a massa de um átomo, menor a sua energia de recuo. Acrescentando a isto a informação de que grande parte dos decaimentos beta de interesse possuem  $E_{\beta}(\text{max})$  inferior aos  $10^6$  eV, conclui-se que, de forma geral, as energias de recuo disponíveis são inferiores a 5 eV (para átomos com cerca de 60 u.m.a.). Observa-se que átomos leves com elevados  $E_{\beta}(\text{max})$  (superior a  $10^6$  eV), podem recuar com uma  $E_r$  de até 100 eV, ou mais. Os átomos de baixas energias de recuo (alguns eV) não têm, necessariamente, suas ligações rompidas por efeito de recuo, se bem que rupturas podem ocorrer em consequência de processos que se sucedem ao recuo, como a formação de estados excitados (vibracionais ou eletrônicos) ou a formação de íons-moleculares altamente reativos.

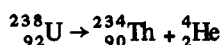
A súbita mudança da carga nuclear pode, em alguns casos, provocar reações químicas interessantes, mesmo quando a energia de recuo resultante do decaimento beta é pequena. A mudança brusca da carga nuclear em mais ou menos 1 unidade de carga pode provocar uma mudança bastante grande na energia do sistema (energia potencial eletrônica).

Uma fração dos eventos de decaimento beta (geralmente de 1 a 20%) promove a emissão de elétrons por um processo similar ao processo Auger, produzindo espécies com cargas múltiplas que geralmente se dissociam.

O decaimento beta de um átomo contido em uma molécula pode resultar em uma ativação química do íon-molecular formado, o que complica as interpretações químicas dos dados obtidos para os diversos sistemas químicos estudados. Muitos destes são bastante interessantes (por exemplo: espécies iônicas estáveis que possuem ligações H-He ou C-Xe, preparadas por processos de decaimento beta) mas muito complicados, por causa dos seus espectros de energias de recuo complexos e das probabilidades de ionização múltipla.

## II.E. RUPTURAS DEVIDAS A OUTROS PROCESSOS

Até o momento discutiram-se os processos nucleares mais comuns que produzem ruptura de ligações químicas. Outras técnicas também são usadas, embora menos frequentemente. Uma delas faz uso da emissão alfa ( ${}^4_2\text{He}^{2+}$ ) obtida no decaimento sofrido pelo isótopo 238 de urânio:



Neste processo, os íons de tório 234, além de altamente excitados, são também quimicamente muito diferentes do átomo inicial, urânio. As reações químicas desencadeadas por estes processos nucleares são muito interessantes.

Em outro processo muito usado nos estudos dos efeitos químicos produzidos por espécies de alta energia, são utilizados aceleradores para a produção de tais espécies (neutras ou carregadas) que, posteriormente, são implantadas em um alvo sólido. Estas espécies implantadas, frequentemente, tem um comportamento muito similar aos átomos de recuo de mesma natureza obtidos por transformações nucleares ( $n, \gamma$ ) ou ( $n, 2n$ ), o que suplementa os estudos do comportamento dos átomos de recuo.

Muitos projetos de pesquisa neste campo estão em desenvolvimento, utilizando íons de carbono<sup>44</sup> ( ${}^{11}\text{C}^+$ ,  ${}^{14}\text{C}^+$ ,  ${}^{14}\text{CH}^+$ , etc) e outros íons (por exemplo:  ${}^{35}\text{S}^+$ ,  ${}^{51}\text{Cr}^+$ ,  ${}^{60}\text{Co}^+$ ,  ${}^{75}\text{Se}^+$ , e outros<sup>48,49</sup>).

A implantação de átomos de alta energia dentro de alvos sólidos é estudada, algumas vezes, misturando-se muito bem partículas finamente divididas de uma substância alvo e de uma substância chamada "fonte" (fonte de átomos de recuo). Se este sistema é exposto, por exemplo, à ação de neutrons rápidos, de modo a induzir uma reação nuclear ( $n, 2n$ ) nas partículas tipo fonte, uma fração significativa dos átomos excitados nuclearmente, sofre um recuo suficientemente energético para penetrar (implantar-se) em partículas do composto alvo.

Um outro método de obtenção de espécies de recuo altamente energéticas é aquele que utiliza átomos produzidos pela fissão do U-235 contido dentro de uma fôlha de urânio enriquecido. Se esta folha é colocada em contato íntimo com um alvo, (gasoso, líquido ou sólido), alguns átomos produzidos pela fissão podem nele penetrar, de modo similar aos outros tipos de átomos de recuo. Porém, este método é muito complexo porque algumas dezenas de produtos de fissão são formados e, simultaneamente, introduzidos no alvo, provocando complicações nas medidas das espécies radioativas formadas.

## II.F. SUMÁRIO

Como já foi indicado anteriormente, as transformações nucleares que envolvem emissão de fótons (raios  $\gamma$ ) ou partículas, podem ceder uma considerável quantidade de energia de recuo ao átomo transformado. Com exceção dos átomos de recuo, gerados por decaimento beta ou pelo processo de conversão interna, os quais geralmente possuem energias cinéticas pequenas, os átomos de recuo provenientes das transformações nucleares podem se mover, em fases condensadas, dependendo da energia de recuo, para distâncias da ordem de alguns diâmetros moleculares antes de serem termalizados. O resultado é a ruptura da maior parte ou de todas as ligações químicas da molécula inicial.

Apesar dos processos de transformações nucleares que envolvem conversão interna ou decaimento  $\beta$  não resultarem em altas energias de recuo, os átomos que sofrem tais processos nucleares podem provocar drásticas mudanças na distribuição eletrônica das moléculas que os contêm (e portanto, das moléculas envolvidas no processo nuclear). Tais mudanças podem causar a ruptura de um considerável número de ligações químicas, o que fará com que as espécies produzidas possam reagir quimicamente.

Sob estas considerações, pode-se antecipar que poucas, talvez nenhuma, dentre as moléculas originais envolvidas em tais processos podem sobreviver intactas a ele, com exceção daquelas que sofrem transição isomérica sem conversão interna<sup>50</sup>.

A descrição dos modelos utilizados para explicar porque quantidades consideráveis do novo radionuclídeo são frequentemente encontradas na forma da molécula original é apresentada na próxima secção.

## III. A REFORMAÇÃO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS EM GASES E LÍQUIDOS

### III.A. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Analisando a competição entre a energia de recuo e a energia de ligação, é razoável esperar a ruptura de praticamente todas as ligações químicas de uma molécula na qual ocorra uma transformação nuclear. Estudos teóricos<sup>29,51</sup> são confirmados por resultados experimentais obtidos com sistemas gasosos<sup>52-55</sup> e líquidos<sup>56-58</sup>, nos quais se observou que a fração de moléculas que não se rompem durante o evento nuclear não ultrapassa 1% quando os efeitos observados dependem exclusivamente das contribuições das energias de recuo e de ligação.

Em sólidos, energias de recuo mínimas de 30 a 60 eV são necessárias para a fragmentação de moléculas,<sup>59-61</sup> sendo que a maioria das transformações nucleares produz energias suficientes para esta ruptura.

Contudo, em muitos casos estudados, especialmente em sólidos, observa-se que frações significativas do sistema final são constituídas de moléculas indistinguíveis das originais.

Estes resultados sugerem que existem fatores, além da não-ruptura das ligações, que causam esta alta retenção molecular na forma do composto pai. Isto pode ser explicado levando-se em conta as reações que o átomo de recuo sofre durante sua trajetória logo após a transformação nuclear ou, posteriormente, sob a ação de vários agentes.

Estes processos que contribuem para a reformação de ligações e os modelos que os descrevem serão discutidos nas secções subsequentes.

### III.A.1. A ESCALA DE TEMPO DOS EVENTOS NUCLEARES E DE SUAS CONSEQUÊNCIAS

Antes de se discutir detalhadamente os eventos nucleares e suas consequências, é importante situá-los na escala de tempo. Como está indicado na Fig. 8, a transformação nuclear que provoca o aparecimento de um átomo de recuo é muito rápida.

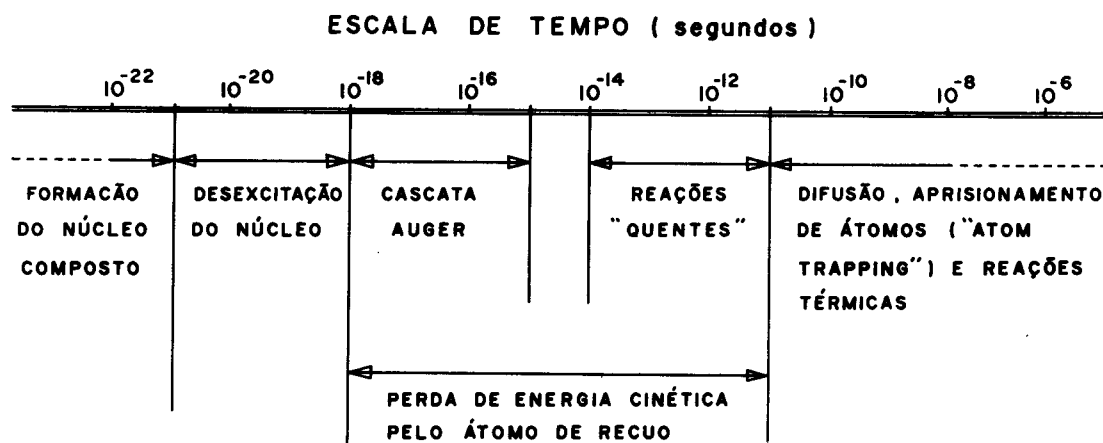


Fig. 8: A escala de tempo para os eventos nucleares e suas consequências

Na maioria dos casos a transformação nuclear se completa entre  $10^{-8}$  –  $10^{-5}$  s. Algumas vezes o aparecimento de pequenos impulsos de recuo ou a perda de elétrons por emissão retardada de fótons ou conversão interna podem ocorrer em uma escala de tempo maior ( $10^{-4}$  –  $10^{-0}$  s).

O átomo de recuo, com alta energia cinética, tende a perder sua energia por meio de uma série de colisões com espécies do meio, tornando-se energeticamente "frio". Este resfriamento do átomo de alta energia completa-se geralmente entre  $10^{-12}$  –  $10^{-11}$  s. Assim sendo, as reações químicas dos átomos energéticos, chamadas reações "quentes", cujas probabilidades dependem da composição do meio, ocorrem, geralmente, numa faixa de tempo entre  $10^{-14}$  –  $10^{-11}$  s.

As reações "quentes" não são significativamente afetadas pela temperatura do sistema ou pela presença de baixas concentrações de outras espécies reativas<sup>62</sup>. As outras reações que ocorrem em uma escala de tempo superior a  $10^{-12}$  –  $10^{-11}$  s, são chamadas reações "térmicas" ou "difusas".

Em gases e líquidos e, em uma extensão mais limitada, em sólidos, estas reações térmicas envolvem espécies que podem se difundir através do meio e reagir com a maioria das espécies nele encontradas. Usualmente isto acontece em uma escala de tempo de  $10^{-10}$  –  $10^6$  s ou mais e a probabilidade de ocorrer reação depende da composição e da temperatura do meio.

Em sólidos, o átomo de recuo termalizado pode ser aprisionado em uma estrutura metaestável dentro da matriz por períodos de tempo significativos (dias, meses e, às vezes, anos). O processo de difusão é efetivamente interrompido em temperaturas baixas. Essas espécies metaestáveis podem reagir durante a estocagem do sólido ou podem ser ativadas por aquecimento ou alguns outros tratamentos (reações de recozimento\*).

### III.A.2. RENDIMENTO E RETENÇÃO

Quando o processo de recuo ocorre em fase gasosa, o átomo de recuo move-se muito rapidamente para longe dos fragmentos moleculares produzidos por este fenômeno. Neste caso, a probabilidade deste átomo reencontrar e interagir com tais fragmentos é próxima de zero.

Por outro lado, em fases condensadas o átomo de recuo tem seu movimento restrito a percursos relativamente pequenos do seu ponto de origem. Nestes casos, a espécie que sofre recuo perde rapidamente energia cinética por colisões com sua vizinhança e fica retida em uma região próxima (alguns diâmetros moleculares) daquela onde estão os fragmentos produzidos pelo evento de recuo. Nesta região, muitas e diferentes reações químicas podem ocorrer.

Quando todos os fragmentos originalmente obtidos pelo processo de recuo se reúnem para reformar a molécula original (composto pai), tem-se o que se convencionou chamar de *recombinação geminada*. É interessante notar que este tipo de recombinação é muito improvável porque, geralmente, o átomo de recuo se combina com outros fragmentos que ele produz ao longo de sua trajetória e não com os átomos com os quais estava inicialmente ligado no instante da transformação nuclear.

Além disto, tais átomos energéticos podem se difundir através da matriz que os contém e reagir com fragmentos moleculares ou outras espécies existentes no meio, através de reações que, particularmente nos sólidos, ocorrem lentamente. Sob esta situação, o átomo de recuo pode incorporar-se a espécies quimicamente indistinguíveis do composto pai. A medida desta quantidade é chamada *retenção na forma do composto pai*.

A fração ou porcentagem dos átomos de recuo encontrados em outras formas químicas é chamada de rendimento das espécies.

Os valores de retenção e de rendimento normalmente são expressos em bases relativas, isto é, em termos da fração ou porcentagem dos átomos radioativos presentes na forma química particular no momento da análise. As medidas quantitativas absolutas, neste caso, não são vantajosas, porque o decaimento radioativo causa uma variação na medida da atividade (absoluta) do radionuclídeo com o tempo, enquanto que as medidas relativas permanecem constantes.

### III.B. PROCESSOS DE REFORMAÇÃO EM FASE GASOSA

Em geral as transformações nucleares em fase gasosa provocam a quebra de todas as ligações químicas da molécula envolvida, sem qualquer probabilidade razoável de reformação da molécula original. Os estudos das reações químicas subsequentes, que produzem espécies estáveis incluem, além de estudos teóricos, experiências que envolvem efeitos de moderadores, sequestradores ("scavengers") e mudanças de densidade por variação de pressão. Estes estudos revelam importantes propriedades das transformações nucleares e das reformações das ligações em fase gasosa, as quais serão discutidas em seguida.

\* O termo recozimento é muito usado em Engenharia e Metalurgia, exclusivamente com o significado de tratamento térmico. Neste texto, tal vocábulo será utilizado com um significado mais amplo, pois é uma tradução da palavra inglesa "annealing" a qual é muito utilizada nos textos correntes de Radioquímica e Química e Física do Estado Sólido. Para uma melhor compreensão do seu significado, vide seção III.E.

Dentre os átomos usados em estudos envolvendo fases gasosas, os de trítio ( $^3\text{H}$ ), produzidos geralmente com energia de recuo da ordem de MeV, têm um comportamento diferente (às vezes oposto) aos de outros átomos (principalmente os halogênios  $^{18}\text{F}$ ,  $^{38}\text{Cl}$ ,  $^{80}\text{Br}$ ,  $^{82}\text{Br}$ ), os quais possuem massas relativamente grandes e energias de recuo da ordem de 100 a 1000 eV. Devido a esta diferença de comportamento, algumas teorias foram desenvolvidas tão somente para explicar o comportamento, dos átomos de hidrogênio (trítio), ao passo que outras são mais gerais.

### III.B.1. A ENERGIA DE REAÇÃO

Um átomo que recua com alta energia cinética em um sistema gasoso, após quebrar suas ligações químicas, colide com outros átomos ou moléculas. Se a energia de recuo é maior que, por exemplo, 100 eV, a probabilidade de formação de um produto estável, contendo o átomo de recuo, é muito pequena<sup>6,2</sup>. Tais colisões sucessivas servem, principalmente, para moderar as energias translacionais dos átomos de recuo, até níveis em que eles possam reagir com espécies do meio para formar produtos estáveis.

A Fig. 9 ilustra a dependência da probabilidade de reação (por colisão), em função da energia de colisão. As curvas A e B referem-se a duas reações diferentes entre átomos de recuo e espécies químicas do meio para formar produtos estáveis marcados. São mostradas as probabilidades de reação (por colisão) em função da energia cinética, no caso entre 0 e 50 eV. Um átomo de recuo de alta energia cinética pode atingir a região de energia B, se ele perde parte dela por choques sucessivos em que não se formam produtos estáveis. A partir deste ponto ele tem dois caminhos a seguir: sofrer a reação B, ou continuar perdendo energia, por meio de outros choques, até alcançar a região A. Nesta região muitas colisões de baixa energia são possíveis, de tal modo que a probabilidade total para reações do tipo A pode dominar a distribuição final dos produtos marcados.

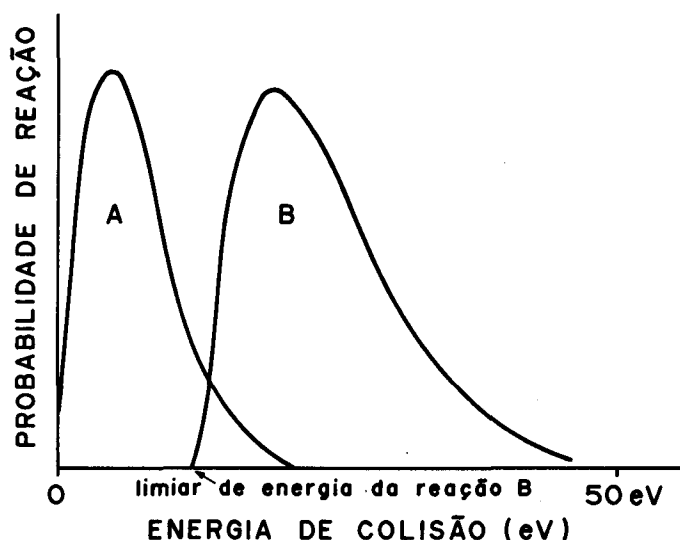


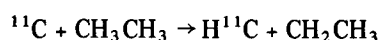
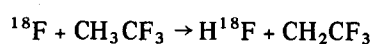
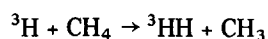
Fig. 9: Dependência da probabilidade de reação com a energia da colisão em fase gasosa.

As reações do tipo A são chamadas de reações "térmicas", e as do tipo B (onde as espécies ainda possuem excesso de energia) de reações "quentes". Os tratamentos teóricos realizados para estas reações quentes concordam bem com os dados experimentais obtidos para as reações com trítio<sup>6,3-6,7</sup>.

### III.B.2. OS CAMINHOS DE REAÇÃO

Ambas as reações, quentes e térmicas, ocorrem principalmente por dois caminhos distintos: abstração ou substituição.

O processo de abstração é aquele no qual o átomo de recuo retira um átomo da molécula com a qual reage, produzindo espécies diatômicas. Algumas destas moléculas são suficientemente estáveis para serem mensuráveis como um produto final, enquanto que outras não. Alguns exemplos são:



Dentre as espécies radioativas produzidas nestas reações,  $^3\text{H}$  e  $\text{H}^{18}\text{F}$  são estáveis, mas  $\text{H}^{13}\text{C}$  é um intermediário reativo que requer uma reação subsequente para se estabilizar.

O processo de substituição é aquele no qual o átomo de recuo substitui um átomo ou grupo de átomos da molécula com a qual reage. Alguns exemplos são:



A quantidade destes produtos de substituição, em relação aos de abstração, varia com a energia do átomo de recuo e é estudada utilizando-se moderadores e sequestradores.

Quando o substrato possui uma estrutura especial como, por exemplo, um composto orgânico com uma ligação dupla, outras reações mais complexas podem ocorrer.

### III.B.3. OS MODELOS DE REFORMAÇÃO EM GASES

#### III.B.3.a. Modelo de Bola de Bilhar.

O modelo inicialmente proposto<sup>6,8</sup> para explicar a reação de substituição que produziria o composto pai radiomarcado, foi o da colisão do átomo de recuo energético com um átomo, de mesmo peso, ligado a uma molécula do meio. Este modelo supõe que a colisão ocorre como a de duas bolas de bilhar, isto é, que a energia cinética inicial do átomo de recuo fica distribuída, principalmente, entre os átomos diretamente envolvidos na colisão. Supõe-se que a colisão é elástica e, portanto, não provoca transformação de energia no sistema. Isto significa que toda a energia cinética envolvida em um impacto permanece depois dele, sob esta mesma forma.

Ainda de acordo com este modelo, o átomo de recuo pode formar ligações estáveis após uma colisão quase frontal com um átomo de massa similar (geralmente com um átomo do mesmo elemento). Nesta situação o átomo que sofreu o impacto e foi deslocado carrega consigo toda a energia cinética e deixa o átomo de recuo ocupando o seu lugar na molécula. A formação desta nova ligação gera o composto-pai.

O átomo de recuo, se não transferir a maior parte da sua energia cinética ao outro átomo, continua a perdê-la em outras colisões, até abstrair um átomo de uma molécula. Outra possibilidade é, após a termalização, reagir com sequestradores presentes dentro do sistema reagente.

Entretanto, foi observado o aparecimento de produtos radiomarcados que esta teoria não podia explicar, tais como espécies químicas formadas pela substituição de átomos de hidrogênio por átomos de halogênio de alta energia<sup>6,9</sup>. Fatos como este indicaram a necessidade de se modificar o modelo da bola de bilhar.

#### III.B.3.b. Modelo das Colisões Epitérmicas

As modificações do modelo da bola de bilhar foram desenvolvidas<sup>6,9,70</sup> de modo a considerar as reações que ocorrem com energias "epitérmicas" (até cerca de 20 eV) e produzem moléculas marcadas. Estes modelos consideram a formação de um "complexo" excitado entre o átomo de recuo e uma molécula do meio, o qual seria capaz de se decompor de várias maneiras, muitas das quais formando produtos que contém o átomo radioativo.

#### III.B.3.c. Modelo do Impacto Inercial

Uma outra modificação, chamada de "colisões moles", foi baseada no modelo do impacto inercial<sup>71</sup> ilustrado pela Fig. 10. Ela implica na importante consideração de que o rápido deslocamento frontal não altera a configuração estereoquímica da molécula substituída. Isto está de acordo com muitos dados experimentais obtidos em estudos em fase gasosa<sup>72-74</sup>.

Porém, estudos recentes de produtos de substituição obtidos por irradiação em fase gasosa de enantiômeros com configuração linear (pequeno impedimento estérico\* ao "ataque por trás") mostram uma alta proporção (80%) de produtos invertidos<sup>75</sup>. Isto sugere que a direção de aproximação do átomo de recuo é determinada, principalmente, por considerações estéricas. Quando o "ataque por trás" não é impedido (Fig. 11) ele pode competir efetivamente com o deslocamento frontal. Nos casos onde não existe impedimento estérico, o número das possíveis trajetórias do átomo de recuo para "ataque por trás" é relativamente maior que para o deslocamento frontal<sup>76</sup>.

\*A palavra "estérico", muito encontrada em textos técnicos traduzidos, é usada neste trabalho com o sentido de espacial.

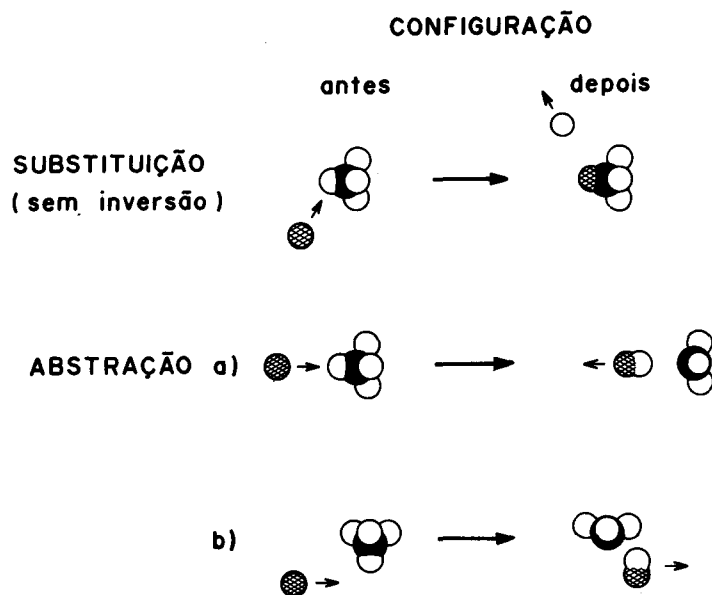


Fig. 10: Modelo de impacto inercial (Modificado de Wolfgang<sup>62</sup>)

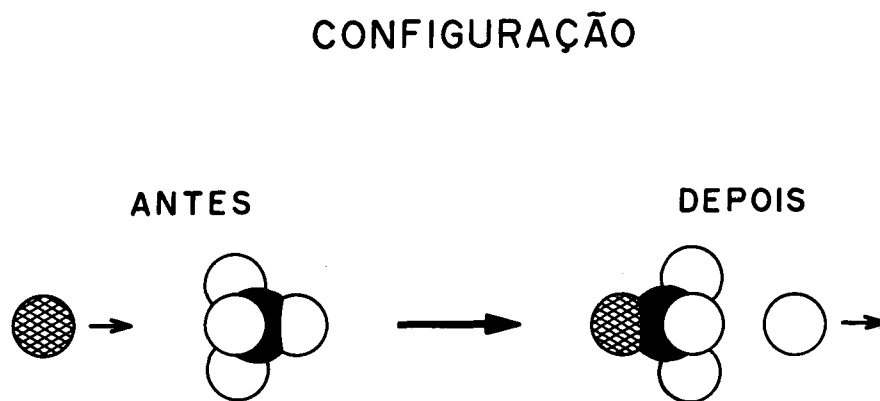


Fig. 11: Exemplo de "ataque por trás" (Modificado de Wolfgang<sup>62</sup>)

### III.B.4. SUMÁRIO

Estudos em fase gasosa mostram que o processo de reformação de ligações químicas com produção de compostos marcados envolve duas considerações: a) a interação entre o átomo de recuo e as moléculas do meio, produzindo espécies excitadas e b) a desexcitação destas espécies e sua posterior detecção. As teorias já desenvolvidas descrevem somente processos que produzem espécies estáveis.

A literatura disponível sobre a química dos átomos de recuo em fase gasosa é muito extensa, envolvendo especialmente átomos de halogênios, carbono e trítio cineticamente quentes. Mais informações sobre o assunto podem ser obtidas em algumas revisões<sup>4,22,62,76,81</sup>.

### III.C. PROCESSOS DE REFORMAÇÃO EM LÍQUIDOS

Em líquidos, os átomos de recuo mais estudados são os halogênios: F, Cl, Br e I. Eles produzem espécies marcadas relativamente simples, em fases orgânicas. Existem também muitos trabalhos científicos sobre os átomos de recuo de trítio, introduzidos em um meio líquido através de um composto de lítio dissolvido, ou em contacto com a fase líquida, que tenha sofrido a reação nuclear  ${}^6\text{Li} (n,\alpha) {}^3\text{H}$ .

Os elementos dos grupos VA e VIA também têm sido estudados, mas como os átomos de enxofre, fósforo e arsênio são multivalentes, as espécies detectadas pelas análises normalmente não correspondem às reações iniciais dos átomos recuados. As reações que formam tais produtos dentro da solução envolvem a estabilização dos intermediários inicialmente formados.

Quase todos os líquidos estudados, ou são soluções orgânicas, cujo soluto seriam os átomos do alvo (por exemplo: halogênios dissolvidos em alcanos), ou são compostos orgânicos puros que contêm os átomos que serão ativados pela transformação nuclear (por exemplo: brometo de propila).

Não se pretende enfatizar nesta revisão os estudos feitos com sólidos inorgânicos dissolvidos em soluções orgânicas ou aquosas. Alguns aspectos deste assunto foram criticamente analisados recentemente<sup>82</sup>.

### III.C.1. O RENDIMENTO ORGÂNICO

Quando uma transformação nuclear é induzida em gases e em líquidos, o rendimento orgânico (quantidade de compostos orgânicos marcados encontrada depois da irradiação e da subsequente separação das espécies inorgânicas), é, em todos os casos, maior para os líquidos do que para os gases. Para misturas de alcanos e cloro, o rendimento orgânico é da ordem de 8% em fase gasosa e 20% em fase condensada<sup>80</sup>. Com bromo ligado a um mesmo substrato, fato idêntico foi observado (rendimento orgânico em fase gasosa ~12%; em fase condensada ~35%)<sup>80</sup>.

De início foi sugerido que a não-ruptura das ligações químicas iniciais seria a maior responsável pelos valores encontrados para o rendimento orgânico em fases condensadas. Porém, experiências recentes<sup>5,6,7</sup> indicam que tal falha contribui para somente cerca de 1% do rendimento orgânico. Além disso, este fenômeno não explica o aparecimento dos vários outros produtos observados. No estudo inicial de Szilard e Chalmers<sup>2</sup> o iodeto de etila foi considerado o único constituinte marcado do rendimento orgânico. Sabe-se agora que a parte orgânica separada nesta experiência contém, além do composto alvo marcado, iodeto de metila, diiodeto de metileno, iodeto de etileno, dentre outros compostos orgânicos, todos contendo iodo radioativo<sup>83,84</sup>. Entretanto, observa-se como sempre a predominância do composto pai marcado (iodeto de etila) entre os produtos.

Estudos recentes das consequências químicas das transformações nucleares envolvendo mudanças de densidade indicam que os processos de formação de produtos radiativos nos gases e líquidos são quantitativamente similares<sup>85-87</sup>. A Fig 12 mostra a similaridade no rendimento orgânico durante uma transição de estado. Neste caso, o rendimento orgânico é cerca de 6%, tanto para o estado gasoso quanto para o estado líquido. Isto sugere que para estes processos o estado líquido pode ser considerado aproximadamente igual a um estado gasoso denso<sup>86</sup>. O aumento do rendimento orgânico com o aumento da densidade do gás seria resultante da redução na capacidade de movimento do átomo de recuo devida à formação de gaiolas ("cages") que conteriam o átomo recuado, cineticamente quase frio, e os fragmentos formados durante o seu resfriamento. Estas gaiolas afetam também o rendimento orgânico em fase líquida.

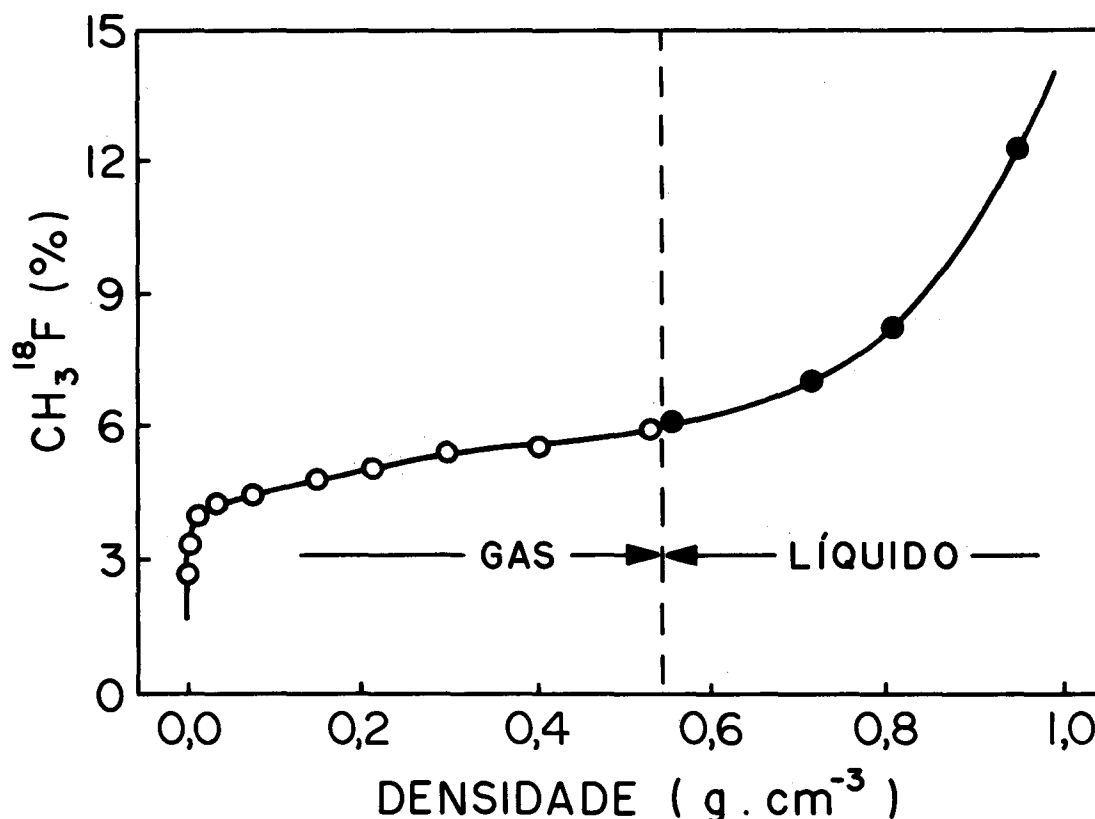


Fig. 12: Variação do rendimento orgânico em função da densidade do alvo (Modificado de Root<sup>88</sup>)



### III.C.2.OS CAMINHOS DE REAÇÃO

Quando, antes da irradiação, traços de halogênios na forma inorgânica ( $\text{Br}_2$  ou  $\text{I}_2$ ) são colocados em líquidos orgânicos, o rendimento orgânico é reduzido. Neste caso, o halogênio, além de se constituir em um alvo da reação nuclear, funciona também como um sequestrador de radicais. Um efeito similar ocorre com outros tipos de sequestradores, tais como os aminas<sup>89</sup>.

A variação do rendimento orgânico em função da concentração do sequestrador é mostrada na Fig. 13, onde duas regiões distintas são indicadas. Quando as concentrações do sequestrador são muito baixas, observa-se uma queda abrupta no rendimento orgânico, indicando que as reações do átomo de recuo são bastante sensíveis ao sequestrador. Com o aumento desta concentração, atinge-se uma região de queda linear, onde todas as reações que produzem o rendimento orgânico ocorrem na gaiola. Tais reações são chamadas, respectivamente, de reações difusas (ou térmicas) e reações quentes. Enquanto a concentração do sequestrador for baixa, tem-se sempre a contribuição dos dois tipos de reação (difusa e quente) no rendimento orgânico observado.

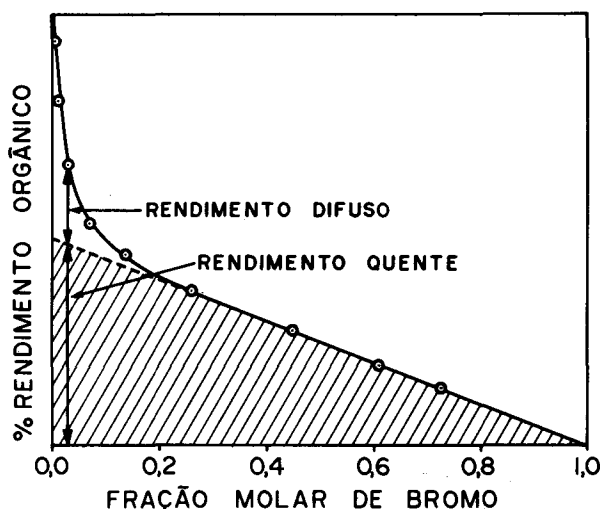
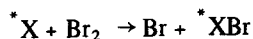
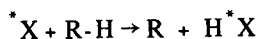


Fig. 13: Variação do rendimento orgânico em função da concentração do sequestrador em solução de  $\text{Br}_2$  -ciclohexano, após uma transformação nuclear no bromo (modificado de Merrigan<sup>90</sup>).

#### III.C.2.a. As Reações Quentes em Líquidos

As reações quentes em líquidos, tal como ocorrem em fase gasosa, podem envolver reações de abstração ou de substituição do átomo de recuo energético com as moléculas do líquido.

As reações de abstração com um composto orgânico ou com um sequestrador, produzirão o rendimento inorgânico; por exemplo:



onde  $^*X$  é um átomo de halogênio que sofreu o recuo.

As reações de substituição ou, às vezes, de inserção do átomo de recuo que ocorrem com o composto orgânico (líquido), formarão produtos orgânicos (rendimento orgânico). Portanto, com o aumento da concentração do sequestrador, aumentam-se as reações de abstração e, conseqüentemente, o rendimento inorgânico.

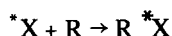
Além disto, as reações denominadas quentes também podem envolver combinações dos átomos de recuo, quase termalizados, com moléculas, fragmentos moleculares ou com o próprio sequestrador, antes destes átomos escaparem das gaiolas formadas pelas outras moléculas da fase condensada. Esta possibilidade oferece uma explicação para a distribuição dos produtos orgânicos observados.

Os fragmentos produzidos pelas colisões do átomo de recuo de alta energia com as moléculas do meio, bem como os fragmentos formados diretamente pelo processo nuclear, podem combinar com o átomo de recuo na gaiola, resultando nos produtos orgânicos.

Por outro lado, estudos desta distribuição indicam que alguns destes produtos são relativamente insensíveis à concentração do sequestrador, comportamento típico de produto quente<sup>91</sup>. No entanto, não se pode distinguir, somente por meio de experiências que utilizam sequestradores de radicais, entre as duas possibilidades para as reações denominadas quentes: aquelas verdadeiramente quentes e as que ocorrem na gaiola. Foi proposto<sup>62,92</sup> que as reações verdadeiramente quentes seriam insensíveis a variações da temperatura durante a irradiação, mas estudos deste fenômeno são complicados pelos efeitos de mudança de densidade do meio líquido com a temperatura, as quais modificam a eficiência da gaiola.

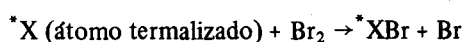
### III.C.2.b. As Reações Difusas em Líquidos

As reações difusas envolvem os átomos de recuo termalizados que escapam da gaiola antes de reagirem com os produtos orgânicos ou fragmentos de qualquer tipo, originados durante a transformação nuclear. O rendimento orgânico resulta de combinações do átomo recuado com fragmentos orgânicos no meio líquidos, como:



Estas reações ocorrem no nível de energia térmica.

A rápida queda do rendimento orgânico observado com o aumento da concentração do sequestrador (Fig. 13) indica que as reações mais prováveis do átomo de recuo ou dos fragmentos marcados são com o sequestrador, produzindo espécies inorgânicas, como:



Em ambos os tipos de reações, quentes e difusas, pode-se analisar apenas os produtos estáveis. Em outras palavras, se um produto intermediário de uma reação entre um átomo de recuo e um fragmento ou molécula possui um grande excesso de energia, é bem provável que este produto não sobreviva e, assim sendo, não se pode ter indicações diretas a respeito do caminho da reação.

### III.C.3. OS EFEITOS ISOTÓPICOS PROVOCADOS PELAS DIFERENTES TRANSFORMAÇÕES NUCLEARES

Alguns halogênios possuem mais de um isótopo estável susceptível de sofrer uma transformação nuclear. Por exemplo, as reações (n,γ) provocadas em átomos de cloro resultam em  $^{36}Cl$  e  $^{38}Cl$ , enquanto que com bromo pelo menos quatro transformações (n,γ) são possíveis:  $^{79}Br(n,\gamma)^{80m}Br$ ;  $^{79}Br(n,\gamma)^{80g}Br$ ;  $^{81}Br(n,\gamma)^{82m}Br$  e  $^{81}Br(n,\gamma)^{82g}Br$ . Além disto, é possível produzir o mesmo átomo de recuo através de mais de uma transformação nuclear. Por exemplo,  $^{80g}Br$  pode ser formado tanto por  $^{79}Br(n,\gamma)^{80g}Br$  como por  $^{81}Br(n,2n)^{80g}Br$ . Existem ainda transições isoméricas dos estados meta-estáveis para cloro, bromo e iodo, que resultam nos respectivos núclídeos no estado fundamental, por exemplo:  $^{80m}Br$  (T.I.)  $^{80g}Br$ .

Quando os rendimentos orgânicos observados depois das transformações nucleares que produzem o átomo de recuo em mais de uma forma isotópica (por exemplo:  $^{80m}Br$  e  $^{80g}Br$ ) são diferentes, tem-se o que foi denominado "efeitos isotópicos". Estudos recentes indicam que os efeitos isotópicos ocorrem e podem dar rendimentos orgânicos com diferenças substanciais para alguns sistemas<sup>35,93,94</sup> e resultados essencialmente idênticos para outros<sup>95,96</sup>.

Os resultados observados usando halogênios dissolvidos em líquidos orgânicos mostram que as transições isoméricas induzem um maior rendimento orgânico do que o obtido por transformações nucleares (n,γ) e (n,2n), provavelmente devido a formação de espécies altamente carregadas por conversão interna<sup>35,97,98</sup>.

A contribuição do processo de conversão interna na desexcitação do núcleo composto formado por irradiação de átomos pesados, tais como bromo e iodo, resulta (como foi indicado na secção II.C.) em átomos com alta densidade de carga positiva, devida a perda de elétrons pelo processo Auger. Em fases condensadas estas espécies carregadas são neutralizadas muito rapidamente por elétrons de moléculas vizinhas, pelo menos até atingirem cargas +1 ou +2. Entretanto, continua ainda em discussão as reações quentes e também as reações difusas ocorrem com as espécies ainda carregadas<sup>35,99,100</sup> ou após serem neutralizadas<sup>101-103</sup>.

Os fatores que relacionam as similaridades e diferenças entre os valores dos rendimentos dos produtos individuais e os valores dos rendimentos orgânicos para as diferentes transformações nucleares, têm sido explorados em vários casos<sup>99,104,105</sup>, com vários graus de sucesso. Interpretações químicas detalhadas baseadas nas propriedades nucleares estão limitadas pela falta de certas informações nucleares relevantes, tais como as probabilidades de conversão interna e a sequência das cascatas de desexcitação. O inverso já foi tentado; isto é, a partir dos valores obtidos para o rendimento orgânico, inferiu-se algumas informações sobre relevantes propriedades nucleares<sup>35</sup>.

### III.C.4. OS MODELOS DE REFORMAÇÃO EM LÍQUIDOS

#### III.C.4.a. Modelos das Colisões

O modelo da bola de bilhar<sup>68</sup>, proposto para explicar os rendimentos orgânicos em sistemas líquidos, foi baseado no conceito de colisões elásticas de alta energia cinética, cuja teoria está relacionada mais diretamente com a fase gasosa.

As modificações subsequentes deste modelo<sup>70,106-108</sup> foram introduzidas para relacioná-lo mais diretamente com sistemas em fase líquida. Nestas modificações consideram-se que as colisões fortes, as quais diminuem a energia cinética do átomo de recuo para a faixa de 10-20 eV em líquidos, resultam em uma fragmentação complexa. Os fragmentos formados podem incorporar o átomo de recuo (já resfriado), gerando uma variedade de produtos que dependerá das ligações que foram quebradas e reformadas.

Estas modificações tornaram obsoleto o conceito de colisões "elásticas" átomo-átomo (veja secção III.B.3.a.), onde o processo principal era a substituição direta de um átomo de mesma massa por um átomo de recuo, produzindo somente o composto-pai. Porém, o modelo modificado não explica satisfatoriamente os efeitos causados pelos sequestradores.

#### III.C.4.b. Modelo da Fragmentação Aleatória

Segundo este modelo<sup>91</sup>, o átomo de recuo perde sua energia por colisões com as moléculas vizinhas, fragmentando-as. Estas colisões induzem a formação de uma região rica em radicais ao longo da trajetória do átomo de recuo.

As reações quentes ocorrem somente depois que o átomo de recuo perde um pouco de sua energia, e antes de difundir-se termicamente no meio. Após a termalização, ele pode reagir com os radicais formados ao longo de sua trajetória, por difusão.

Tal modelo explica o efeito da diminuição da retenção causada pela adição de sequestradores, cuja função seria entrar em competição com o átomo de recuo nas reações de difusão, mas não explica a presença do composto-pai em uma percentagem maior que aquela esperada estatisticamente. Em outras palavras, este modelo não explica porque a quantidade do composto-pai não é a que se esperaria ao se considerar a ocorrência de uma fragmentação completamente aleatória.

#### III.C.4.c. Modelos Envolvendo o Processo Auger

##### III.C.4.c(i) Modelo da Auto-radiólise

Em muitas das transformações nucleares, uma conversão interna que ocorra perto do fim da trajetória do átomo de recuo pode influenciar na identidade e distribuição dos produtos finais. Baseando-se neste fato, sugeriu-se um modelo<sup>100</sup> segundo o qual a produção de elétrons pela cascata Auger causa a radiólise da solução na região vizinha ao átomo que sofre este processo de desexcitação nuclear. Esta radiólise produz uma grande quantidade de radicais e outros produtos. Neste caso, os produtos de estabilização do átomo radioativo em produtos finais seriam similares àqueles observados na radiólise, a qual não envolve nenhuma transformação nuclear.

Este modelo explica a semelhança observada na distribuição dos produtos das reações (n,γ), transição isomérica e da radiólise, induzidas em soluções de bromo ou iodo dissolvidos em hidrocarbonetos ou haletos de alquila<sup>96</sup>. Porém, em outros casos a distribuição dos produtos da radiólise parece ser diferente daquela das transformações nucleares<sup>104</sup>, indicando que este modelo não pode ser aplicado a todos os processos.

##### III.C.4.c(ii) Modelo da Explosão Auger

O processo Auger em líquidos pode produzir átomos, radicais ou íons de alta energia cinética (secção II.C.). No modelo da explosão Auger<sup>103</sup> supõe-se que a existência destes íons altamente carregados provoca, simultaneamente, dois processos: forte repulsão entre as cargas e neutralização total das mesmas. Isto resulta em átomos eletricamente neutros com alta energia cinética, cujos comportamentos serão similares aos de átomos de recuo produzidos pelas reações (n,γ).

Alguns resultados experimentais são consistentes com este modelo<sup>97,103</sup>. Porém, ele é baseado em uma suposição, incerta, de que a "neutralização" das cargas positivas localizadas nas espécies químicas formadas pela cascata Auger é completa e ocorre logo após à repulsão coulombica destas espécies, as quais deveriam possuir alta energia cinética.

#### III.C.4.d. Outros Modelos

##### III.C.4.d.(i) Modelo da Zona de Alta Temperatura e Pressão

Este modelo, proposto inicialmente para o sistema bromo-brometo de etila<sup>92,109</sup>, sugere que os produtos, os quais incluem alguns compostos contendo mais de um átomo de bromo (por exemplo: tribromoetano e dibromometano), resultam das reações entre o átomo de recuo e fragmentos produzidos durante um período curto de temperatura e pressão bastante altas, originado por uma absorção instantânea da energia de recuo por um volume muito pequeno do meio.

Este modelo propõe um possível caminho para a formação de produtos contendo mais de um átomo de bromo. Porém, para sua validade ele requer, dentre outras suposições, a existência de um volume muito restrito com composição apropriada, no qual ocorreriam todas as reações incluindo aquelas sensíveis à presença do sequestrador.

##### III.C.4.d (ii) Modelo do Complexo Intermediário

Este modelo, proposto<sup>110,111</sup> inicialmente para tentar explicar a distribuição de compostos isoméricos nas soluções de haletos em compostos aromáticos (após a transformação nuclear), sugere que os produtos detectados originam-se através da formação de complexos intermediários  $\pi$  ( $\pi$ ), aprisionados na gaiola.

Recentemente este modelo foi modificado<sup>112-114</sup> para explicar, de modo análogo, as reações de substituição de haletos em compostos alifáticos através da formação de complexos intermediários  $\sigma$  (sigma), também aprisionados na gaiola. A aplicação deste modelo modificado permite uma explicação dos efeitos estereoquímicos observados quando se utiliza solventes diferentes.

Existe, porém, a dificuldade em se distinguir os produtos que resultam da formação de um complexo ( $\pi$  ou  $\sigma$ ) na gaiola, dos produtos de uma recombinação simples dos radicais nela aprisionados.

### III.C.5. SUMÁRIO

Em fase líquida, os processos de reformação das ligações químicas após suas rupturas induzidas pelas transformações nucleares envolvem reações quentes e difusas. É bastante provável que os dois processos ocorram por mecanismos diferentes.

Os processos de substituição direta, bem como os processos que envolvem átomos, íons ou outros fragmentos retidos em "gaiolas" formadas por moléculas vizinhas, são processos insensíveis à presença de sequestradores. As reações difusas, nas quais os fragmentos escapam da gaiola, envolvem reações com quaisquer espécies reativas encontradas no meio.

Os modelos que tratam dos processos ionizantes de conversão interna não devem ser excluídos porque podem ter um papel crítico em ambos os tipos de reações.

Outro pontos de vista, além de muitas outras informações podem ser encontradas em algumas revisões<sup>22,79-81,101,112</sup>.

### AGRADECIMENTOS

Os autores expressam sua gratidão ao Sr. William Kalaf pela sua dedicação na datilografia e ao Sr. Celso Craveiro Gusmão pela confecção dos desenhos.

Aos Professores Antônio Luiz Pires Valente e Oswaldo Luiz Alves nossos agradecimentos pelos valiosos comentários sobre o texto.

- <sup>1</sup>E. Fermi, E. Amaldi, O. D'Agostino e E. Segrè, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 146, 483 (1934).
- <sup>2</sup>L. Szilard e T.A. Chalmers, Nature (London) 134, 462 (1934).
- <sup>3</sup>E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti e E. Segrè, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 149, 522 (1935).
- <sup>4</sup>F.S. Rowland em "MTP International Review of Science, Physical Chemistry, Series One, Chemical Kinetics", Vol. 9, J.C. Polanyi, ed., Butterworths, London, 1972, p. 109.
- <sup>5</sup>J.E. Willard em "Annual Reviews of Physical Chemistry", vol. 6, G.K. Rollefson, ed., Annual Reviews, Inc., Stanford, 1955, p. 141.
- <sup>6</sup>Y. Lee em "Hot Atom Chemistry Status Report", International Atomic Energy Agency, Vienna, 1975, p. 123.
- <sup>7</sup>J. Ross, ed., "Molecular Beams", Interscience Publishers, New York, 1966.
- <sup>8</sup>A.G. Maddock em "Hot Atom Chemistry Status Report", International Atomic Energy Agency, Vienna, 1975, p. 33.
- <sup>9</sup>U. Zahn, W. Potzel e F.S. Wagner em "Perspectives in Mössbauer Spectroscopy", S.G. Cohen e M. Pasternack, ed., Plenum Press, New York, 1973, p. 55.
- <sup>10</sup>A.G. Maddock em "MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry, Series One, Radiochemistry", vol. 8, A.G. Maddock, ed., Butterworths, London, 1972, p. 213.
- <sup>11</sup>J.P. Adloff e J.M. Friedt em "Mössbauer Effects and its Applications", International Atomic Energy Agency, Vienna, 1972, p. 301.
- <sup>12</sup>G.K. Wertheim, Acc. Chem. Res. 4, 373 (1971).
- <sup>13</sup>J.I. Vargas em "MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry, Series One, Radiochemistry", vol. 8, A.G. Maddock, ed., Butterworths, London, 1972, p. 45.
- <sup>14</sup>G.T. Emery em "Annual Reviews of Nuclear Science", vol. 22, E. Segrè, ed., Annual Reviews, Inc., Palo Alto, 1972, p. 165.
- <sup>15</sup>J.P. Adloff, Radiochim. Acta 15, 135 (1971).
- <sup>16</sup>L. Pross, K. Rössler e H.J. Schenk, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 317 (1974).
- <sup>17</sup>G. Duplâtre e J.I. Vargas, J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 1 (1977).
- <sup>18</sup>M. Cogneau, G. Duplâtre e J.I. Vargas, J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 3021 (1972).
- <sup>19</sup>H. Vargas, C. Dimitropoulos, O. Constantinescu e D. Dautreppe, Rad. Eff. 18, 9 (1973).
- <sup>20</sup>T. Andersen e K. Oleson, Trans Faraday Soc. 61, 781 (1965).
- <sup>21</sup>A.G. Maddock em "MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry, Series Two, Radiochemistry", vol. 8, A.G. Maddock, ed., Butterworths, London, 1975, p. 273.
- <sup>22</sup>D.S. Urch em "MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry, Series Two, Radiochemistry", vol. 8, A.G. Maddock, ed., Butterworths, London, 1975, p. 49.
- <sup>23</sup>"Hot Atom Chemistry Status Report", International Atomic Energy Agency, Vienna, 1975.
- <sup>24</sup>G.W.A. Newton em "Radiochemistry", vol. 1, G.W.A. Newton, ed., The Chemical Society, London, 1972, p.1.
- <sup>25</sup>G. Stöcklin "Chemie des Atomes Chauds", Masson et Paris, 1972.
- <sup>26</sup>G. Stöcklin "Chemie Heisser Atome", Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
- <sup>27</sup>A.G. Maddock e R. Wolfgang em "Nuclear Chemistry", vol. 2, L. Yaffe, ed., Academic Press, New York, 1968, p. 185.
- <sup>28</sup>J. Kopecky em "Neutron Capture Gamma-Ray Spectroscopy", International Atomic Energy Agency, Vienna, 1975, p. 155.
- <sup>29</sup>H.C. Schweinler em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 1, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1961, p. 63.
- <sup>30</sup>S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys. 15, 1 (1943).
- <sup>31</sup>C.H. Hsiung, H.C. Hsiung e A.A. Gordus, J. Chem. Phys. 34, 535 (1961).
- <sup>32</sup>J. Cífka, Radiochim. Acta 1, 125 (1963).

- <sup>33</sup>T. Andersen, "Experimental Investigations of Chemical Effects Associated with Nuclear Transformations in some Inorganic Solids", tese de doutoramento, University of Aarhus (Dinamarca), 1968.
- <sup>34</sup>S. Wexler, *J. Chem. Phys.* **36**, 1992 (1962).
- <sup>35</sup>K. E. Collins, J.D. Robinson, Jr. e C.H. Collins, *J. Phys. Chem.* **76**, 3331 (1972).
- <sup>36</sup>C.H.W. Jones, *J. Phys. Chem.* **74**, 3347 (1970).
- <sup>37</sup>T. von Edidly em "Neutron Capture Gamma-Ray Spectroscopy", International Atomic Energy Agency, Vienna, 1969, p. 127.
- <sup>38</sup>S. Ewler em "Actions Chimiques et Biologiques des Radiations", 8<sup>a</sup> série, M. Haissirsky, ed., Masson et Cie, Paris, 1965, p. 105.
- <sup>39</sup>T.A. Carlson e R.M. White em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 1, International Atomic Energy Agency, Vinna, 1965, p. 23.
- <sup>40</sup>Y. Takita, M. Hiraga, M. Yoshihara e T. Shiokawa, *Radiochem. Radioanal. Lett.* **7**, 313 (1971).
- <sup>41</sup>S. Bulbulian e A.G. Maddock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1715 (1976).
- <sup>42</sup>H. Müller e D. Cramer, *Radiochim. Acta* **14**, 78 (1970).
- <sup>43</sup>J.E. Willard em "Chemical Effects of Nuclear Transformations" vol. 1, International Atomic Energy Agency, Vienna, 44R.M. Lemmon, *Acc. Chem. Res.* **6**, 65 (1973).
- <sup>44</sup>R.M. Lemmon, *Acc. Chem. Res.* **6**, 65 (1973).
- <sup>45</sup>M. Kasrai, A.G. Maddock e J.H. Freeman, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 2108 (1971).
- <sup>46</sup>T. Andersen e G. Sorensen, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 3427 (1966).
- <sup>47</sup>G.K. Wolf e T. Fritsch, *Radiochim. Acta* **11**, 194 (1969).
- <sup>48</sup>K. Rössler e L. Pross, *Radiochem. Radioanal. Lett.* **18**, 291 (1974).
- <sup>49</sup>W. Kanellakopoulos-Drossopoulos e D.R. Wiles, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 947 (1976).
- <sup>50</sup>K. Yoshihara e M.-H. Yang, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **5**, 389 (1969).
- <sup>51</sup>C.-H. Hsiung e A.A. Gordus, *J. Chem. Phys.* **36**, 947 (1962).
- <sup>52</sup>G.P. Gennaro e Y.-N. Tang, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 3087 (1973).
- <sup>53</sup>G.W. Stewart e C.O. Hower, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 39 (1972).
- <sup>54</sup>C.M. Wai e F.S. Rowland, *J. Phys. Chem.* **74**, 434 (1970).
- <sup>55</sup>A.A. Gordus e C.-H. Hsiung, *J. Chem. Phys.* **36**, 955 (1962).
- <sup>56</sup>G.P. Gennaro e K.E. Collins, *J. Phys. Chem.* **74**, 3094 (1970).
- <sup>57</sup>R.M. Iyev e J.E. Willard, *Radiochim. Acta* **7**, 175 (1967).
- <sup>58</sup>U. Zahn, *Radiochim. Acta* **7**, 170 (1967).
- <sup>59</sup>K. Yoshihara, A. Fujita e T. Shiokawa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 1733 (1977).
- <sup>60</sup>K. Yoshihara e T. Mizusawa, *Radiochem. Radioanal. Lett.* **9**, 263 (1972).
- <sup>61</sup>K. Yoshihara e H. Kudo, *J. Chem. Phys.* **52**, 2950 (1970).
- <sup>62</sup>R. Wolfgang em "Progress in Reaction Kinetics", vol. 3, G. Porter, ed., Pergamon Press, London, 1965, p. 97.
- <sup>63</sup>D.S. Urch, *Radiochem. Radioanal. Lett.* **25**, 273 (1976).
- <sup>64</sup>D.J. Malcolm Lawes, *J. Chem. Phys.* **57**, 5522 (1972).
- <sup>65</sup>D.L. Bunker, *J. Chem. Phys.* **57**, 332 (1972).
- <sup>66</sup>C.-H. Hsiung e A.A. Gordus, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2782 (1964).
- <sup>67</sup>P.J. Estrup e R. Wolfgang, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2665 (1960).
- <sup>68</sup>W.F. Libby, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2523 (1947).
- <sup>69</sup>J.M. Miller e R.W. Dodson, *J. Chem. Phys.* **18**, 865 (1950).
- <sup>70</sup>M.S. Fox e W.F. Libby, *J. Chem. Phys.* **20**, 487 (1952).
- <sup>71</sup>M. Henchman, D. Urch e R. Wolfgang, *Can. J. Chem.* **38**, 1722 (1960).
- <sup>72</sup>L. Vasaros, H.-J., Mochulla e G. Stöcklin, *J. Phys. Chem.* **76**, 501 (1972).
- <sup>73</sup>G.F. Palino e F.S. Rowland, *Radiochim. Acta* **15**, 57 (1971).
- <sup>74</sup>Y.-N. Tang, C.T. Ting e F.S. Rowland, *J. Phys. Chem.* **74**, 675 (1970).
- <sup>75</sup>E.P. Rack, "Gas and liquid phase hot atom chemistry: monovalent atoms (organic)", U.S. Energy Research and Development Administration Technical Report C00-1617-41, 1975.
- <sup>76</sup>F.S. Rowland em "Hot Atom Chemistry Status Report", International Atomic Energy Agency, Vienna, 1975, p. 139.
- <sup>77</sup>L.P. Firsova, *Russ. Chem. Rev.* **46**, 189 (1977).
- <sup>78</sup>A.P. Wolf em "Hot Atom Chemistry Status Report", International Atomic Energy Agency, Vienna, 1975, p. 203.
- <sup>79</sup>D.S. Urch em "Radiochemistry", vol. 2, G.W.A. Newton, ed., The Chemical Society, London, 1975, p. 1.
- <sup>80</sup>D.S. Urch em "MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry, Series One, Radiochemistry", vol. 8, A.G. Maddock, ed., Butterworths, London, 1972, p. 149.
- <sup>81</sup>I.G. Campbell em "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", vol. 5, H.J. Emeléus e A.G. Sharpe, ed., Academic Press, New York, 1963, p. 135.
- <sup>82</sup>N. Saito e T. Tominaga em "Hot Atom Chemistry Status Report", International Atomic Energy Agency, Vienna, 1975, p. 191.
- <sup>83</sup>J.E.C. Macrae e P.F.D. Shaw, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 1337 (1962).
- <sup>84</sup>G. Levey e J.E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 6161 (1952).
- <sup>85</sup>M.E. Berg, A. Loventhal, D.J. Adelman, W.M. Grauer e E.P. Rack, *J. Phys. Chem.* **81**, 837 (1977).
- <sup>86</sup>R.G. Manning e J.W. Root, *J. Chem. Phys.* **64**, 4926 (1976).
- <sup>87</sup>A.E. Richardson e R. Wolfgang, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3480 (1970).
- <sup>88</sup>J.W. Root, "Studies of caging reactions of nuclear recoil <sup>18</sup>F atoms with 1,1-difluoroethane and 1,1,1-trifluoroethane", U.S. Atomic Energy Commission Annual Progress Report UCD-34P158-74-1, 1975, p. 18.

- <sup>89</sup> G. Stöcklin, F. Schmidt-Bleek e W. Herr em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 1, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1961, p. 245.
- <sup>90</sup> J.A. Merrigan, "Reactions of Bromine Activated by (n,γ) and (I.T.) Processes in Carbon Tetrachloride and the C<sub>6</sub>-Alkanes", tese de doutoramento, University of Nebraska - Lincoln, (E.U.A.), 1966, p. 148.
- <sup>91</sup> J.E. Willard em "Annual Reviews, Inc., Stanford, 1953, p. 193.
- <sup>92</sup> A.J. Cole, M.D. Mia, G.E. Miller e P.F.D. Shaw em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 1, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1965, p. 351.
- <sup>93</sup> M. Saeki e E. Tachikawa, *Radiochim. Acta* **20**, 27 (1973).
- <sup>94</sup> K.E. Collins, C.H. Collins, G.D. Robinson, Jr., R. Kukoh, P. Amin Singgih e P.A. Kapauan em "Abstracts, Seventh International Hot Atom Chemistry Symposium" Jülich (F.R.A.), September, 1973, p. 79.
- <sup>95</sup> W.M. Grauer, E.P. Rack e R.M. Lambrecht, *Radiochem. Radioanal. Lett.* **16**, 289 (1974).
- <sup>96</sup> J.A. Merrigan, W.K. Ellgren e E.P. Rack, *J. Chem. Phys.* **44**, 174 (1966).
- <sup>97</sup> J.A. Merrigan, J.B. Nicholas e E.P. Rack, *Radiochim. Acta* **6**, 94 (1966).
- <sup>98</sup> S. Goldhaber, R.S.H. Chiang, e J.E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2271 (1951).
- <sup>99</sup> A.J.R. da Fonseca, D. Shaw e P.F.D. Shaw, *Radiochim. Acta* **17**, 81 (1972).
- <sup>100</sup> P.R. Geissler e J.E. Willard, *J. Phys. Chem.* **67**, 1675 (1963).
- <sup>101</sup> G. Stöcklin em "Hot Atom Chemistry Status Report", International Atomic Energy Agency, Vienna, 1975, p. 161.
- <sup>102</sup> M. Milman, *Radiochim. Acta* **1**, 15 (1966).
- <sup>103</sup> A.R. Kazanijan e W.F. Libby, *J. Chem. Phys.* **42**, 2778 (1965).
- <sup>104</sup> A.J.R. da Fonseca, K. Fuller, A. Latham e P.F.D. Shaw, *Radiochim. Radioanal. Lett.* **2**, 69 (1969).
- <sup>105</sup> A.J. Cole, M.D. Mia, G.E. Miller e P.F.D. Shaw, *Radiochim. Acta* **6**, 150 (1966).
- <sup>106</sup> P.C. Capron e Y. Oshima, *J. Chem. Phys.* **20**, 1403 (1952).
- <sup>107</sup> J.M. Miller, J.W. Gryder e R.W. Dodson, *J. Chem. Phys.* **18**, 579 (1950).
- <sup>108</sup> L. Friedman e W.F. Libby, *J. Chem. Phys.* **17**, 647 (1949).
- <sup>109</sup> P.F.D. Shaw, *Radiochim. Acta* **1**, 177 (1963).
- <sup>110</sup> S.S. Kontis e D.S. Urch, *Radiochim. Acta* **15**, 21 (1971).
- <sup>111</sup> M.I. Stamouli e N.A. Katsanos, *Radiochim. Acta* **9**, 13 (1968).
- <sup>112</sup> H.-J. Machulla e G. Stöcklin, *J. Phys. Chem.* **78**, 658 (1974).
- <sup>113</sup> K.-C. To, M.E. Berg, W.M. Grauer e E.P. Rack, *J. Phys. Chem.* **80**, 1411 (1976).
- <sup>114</sup> T.R. Acciani, Y.-Y. Su, H.J. Ache e E.P. Rack, *J. Phys. Chem.* **82**, 975 (1978).
- <sup>115</sup> J.E. Willard em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 1, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1965, p. 221.

## NOTA TÉCNICA

### FLUIDOS: MODELO E ESTRUTURA Um experimento de físico-química

Léo Degrevre e Willie A. Bueno

*Fac. Fil. Ciên. Let. de Ribeirão Preto - U.S.P. - 14100*

*Ribeirão Preto - SP - Brasil*

(Recebido em 07/08/78; 12/10/78)

As solidificações dos líquidos (transições de fase líquido-sólido) são caracterizadas pela discontinuidade de várias propriedades termodinâmicas e podem ser estudadas por vários caminhos<sup>1</sup>. Entretanto, a interpretação destas propriedades é difícil, especialmente porque a estrutura espacial dos líquidos é complexa e não muito conhecida<sup>2,3</sup>. Assim, nestes estudos, se usa teorias dos fluidos baseadas ou em modelos estruturais ou em teorias estatísticas, tais como, os métodos de simulação, os modelos cristalinos, as teorias baseadas nas funções de distribuição radial, as teorias de perturbação<sup>3</sup> e os modelos geométricos, principalmente o desenvolvido por Bernal<sup>4</sup>. Este pesquisador demonstrou que várias propriedades dos líquidos podem ser obtidas considerando somente as repulsões geométricas. Macroscopicamente, este tipo de estrutura pode ser repre-

sentada empilhando-se N esferas rígidas e esféricas de modo que parte do sistema possua uma estrutura cristalina<sup>5</sup>. O coeficiente de ocupação destas N esferas de raio R empilhadas num volume V é dado por:

$$\varphi = \frac{4\pi NR^3}{3V}$$

Para os gases nobres este coeficiente é de 0,64, no ponto tríplice do diagrama de fases.

Neste trabalho, nós descrevemos um experimento simples para a determinação de  $\varphi$ , obtendo-se resultados consistentes com a teoria de Bernal e col.<sup>4</sup>.