

УДК 541.515

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ, Б. Г. ЕГИАЗАРОВ,  
В. П. ИВАНОВ, Б. В. СОБОЛЕВ, В. П. ШАНТАРОВИЧ

**СОЧЕТАНИЕ ДВУХ МЕХАНИЗМОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ПОЗИТРОНИЯ С ПАРАМАГНИТНЫМИ ТУШИТЕЛЯМИ В РАСТВОРЕ**

В работе (1) наблюдалось сложное окислительно-конверсионное взаимодействие Ps в модельной смеси:  $\text{CuCl}_2$  (окислитель) и  $\text{CoCl}_2$  (конвертор) в водном растворе. Предполагали, что конверсия и химическое взаимодействие типа окисления или присоединения позитрония, могут сочетаться в одном и том же тушителе позитрония. По-видимому, такое сочетание наблюдается в том случае, когда промежуточный комплекс (PsM) (2), образование которого предшествует конверсии или химической реакции, может с некоторой вероятностью стабилизироваться, вследствие перераспределения энергии по колебательным степеням свободы молекулы тушителя или ее передачи в столкновениях с молекулами растворителя.

Как было установлено (1, 3), сложное взаимодействие позитрония с акцептором приводит к неаддитивному, с максимумом при некоторой концентрации акцептора, изменению интенсивности узкой компоненты корреляционной кривой аннигиляционных гамма-квантов согласно формуле:

$$\Delta I_N = \frac{I_2}{3} \left\{ \frac{\lambda_s (4\lambda_k + \lambda_t + \lambda_p + \lambda_x)}{\lambda_k (3\lambda_t + 4\lambda_p + 4\lambda_x + \lambda_s) + (\lambda_t + \lambda_p + \lambda_x) (\lambda_s + \lambda_p + \lambda_x)} - \frac{\lambda_s}{\lambda_s + \lambda_p} \right\} \quad (1)$$

где  $I_2$  — доля позитронов, образующих триплетный позитроний и погибающих со временем жизни  $\tau_2$ ;  $\lambda_s$  и  $\lambda_t$  — константы спонтанной аннигиляции пара- и орто-позитрония;  $\lambda_p$  — скорость «pick-off» аннигиляции атомов позитрония на молекулах растворителя;  $\lambda_k = K_k[\text{Ac}]$  — скорость конверсии позитрония при концентрации акцептора  $[\text{Ac}]$ ,  $K_k$  — бимолекулярная константа скорости конверсии;  $\lambda_x = K_x[\text{Ac}]$  — имеет аналогичный смысл для химического взаимодействия.

Бимолекулярные константы скорости конверсии и химического взаимодействия позитрония с тушителем в растворе могут быть определены из совместного решения уравнения (1) и выражения

$$1/\tau_2 = \lambda_2 = \lambda_p + K_k[\text{Ac}]\lambda_s / (K_k[\text{Ac}] + \lambda_s) + K_x[\text{Ac}]\lambda_f / (K_x[\text{Ac}] + \lambda_f), \quad (2)$$

определяющего изменение времени жизни позитрония в растворе с изменением концентрации акцептора;  $\lambda_f$  — скорость аннигиляции свободных позитронов, оцениваемая путем измерения времени жизни  $e^+$  при высокой концентрации тушителя в растворе ( $\lambda_x \gg \lambda_f$ ). Формула (2) при небольших концентрациях тушителя, когда  $\lambda_k \ll \lambda_s$  и  $\lambda_x \ll \lambda_f$ , совпадает с известной (4), менее строгой формулой  $1/\tau_2 = \lambda_p + \lambda_k + \lambda_x = \lambda_p + K_s[\text{Ac}]$ .

В поисках акцепторов, проявляющих сочетание разных вариантов тушения позитрония, и для выяснения факторов, определяющих тип взаимодействия Ps с парамагнитным тушителем, мы исследовали тушение позитрония иминоксильным радикалом 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидил-1-оксидом (Im\*) \* (5) в изопропиловом спирте, а также кислородом и окисью азота, растворенными в бензоле.

Временные измерения проводились на установке, блок-схема которой описана ранее (6), временное разрешение в разных опытах составляло от 0,35 до 1,0 нсек.

\* В предшествующих работах этот радикал сокращенно назывался ТМОПО.



Исследования углового распределения аннигиляционного излучения позитронов проводились на автоматической установке с 8 датчиками при угловом разрешении  $\sim 0,9$  мрад. Схема расположения и включения детекторов приведена в работе (3). Источником позитронов служил  $\beta^+$ -активный изотоп  $\text{Na}^{22}$  с активностью  $\sim 4$  мс. Фон случайных совпадений и совпадения, вызванные аннигиляцией на стенках контейнера, составляли 2—5% от счета в пике корреляционных кривых и учитывались при обработке последних.

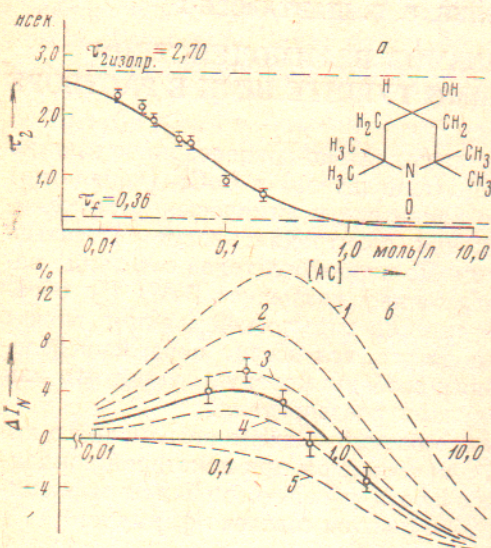


Рис. 1. Изменение времени жизни позитрония (а) и доли узкой компоненты корреляционных кривых аннигиляционного излучения (б) с ростом концентрации иминоксильного радикала ( $\text{Im}^{\cdot}$ ) в изопропиловом спирте. Сплошные кривые рассчитаны по формуле (1) и (2) при  $K_x = 4,0 \cdot 10^9$  л/моль·сек и  $K_k = 2,0 \cdot 10^9$  л/моль·сек. Пунктирные 1—5 соответствуют  $K_x / (K_x + K_k) = 20, 40, 60, 80$  и 100%

(рис. 1а) уже фактически полностью подавлена. Несомненно, однако, что наблюдаемое изменение  $\Delta I_N$  не является тривиальным эффектом изменения вклада «pick-off» аннигиляции, так как концентрации радикала  $\text{Im}^{\cdot}$  достаточно малы. Известно, например (4), что аналогичные концентрации  $\text{CoCl}_2$  давали резкое, монотонно усиливающееся сужение корреляционных кривых, а введение таких же концентраций сходной с  $\text{Im}^{\cdot}$  по строению диамагнитной добавки (2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидина) в изопропиловый спирт вообще не вызывает каких-либо изменений  $\tau_2$  и  $I_N$  в сравнении с чистым спиртом ( $\tau_2 = (2,70 \pm 0,05)$  нсек.,  $I_N = (8,5 \pm 1,0)$  %).

Сплошные кривые на рис. 1 соответствуют суммарной константе взаимодействия  $P_s$  с радикалом  $\text{Im}^{\cdot}$   $K_x = (6,0 \pm 0,5) \cdot 10^9$  л/моль·сек. При этом  $K_k = (4,0 \pm 0,5) \cdot 10^9$  л/моль·сек и  $K_k = (2,0 \pm 0,5) \cdot 10^9$  л/моль·сек.

Пунктирными линиями (рис. 1б) показаны расчетные зависимости изменений вклада узкой компоненты углового распределения аннигиляций при различных соотношениях  $K_x / (K_x + K_k)$ .

Таким образом, точность выделения доли  $K_x$  и  $K_k$  в суммарной скорости взаимодействия ( $K_x$ ) оказывается лучше 20%, поскольку изменение  $K_x$  на 20% уже приводит к резкому изменению зависимости  $\Delta I_N$  и к расхождению расчетных кривых с экспериментальными данными. Значения  $\Delta I_N$  (рис. 1б) были получены путем пересчета экспериментального углового распределения аннигиляционного излучения на импульсное распределение центров масс аннигилирующих пар ( $e^+e^-$ )  $N(p) \sim \theta dC(\theta) / d\theta$

Концентрация  $\text{Im}^{\cdot}$  в изопропиловом спирте определялась амперометрическим титрованием на установке АУ-1 (7). Концентрация кислорода и окиси азота в бензоле оценивалась по таблицам растворимости (8).

Результаты временного и углового экспериментов в случае тушения иминоксильным радикалом представлены на рис. 1. Время жизни свободных позитронов ( $\tau_f = 1 / \lambda_f$ ) было определено в специальном опыте с временным разрешением 0,35 нсек. при концентрации  $\text{Im}^{\cdot}[\text{Ac}] = 2,0$  мол/л и оказалось равным  $\tau_f = (0,36 \pm 0,02) \cdot 10^{-9}$  сек. Сложный характер взаимодействия позитрония сразу же усматривается качественно из наличия максимума функции  $\Delta I_N = f([\text{Ac}])$  в области концентрации радикала 0,2 мол/л (рис. 1б). Долгоживущая компонента  $\tau_2$  при этом



(где  $C(\theta)$  — скорость счета  $\gamma\gamma$ -совпадений при отклонении угла разлета двух  $\gamma$ -квантов от  $180^\circ$  на величину  $\theta$ ) и обработки последнего по методу Керра и др.\* (<sup>9</sup>). На графике  $N(p)$  широкая и узкая компоненты разделялись теоретической кривой, рассчитанной по Коулсону — Данкенсону (<sup>11</sup>) и сшитой с экспериментальной зависимостью  $N(p)$  при  $P/mc = (4 \div 6) \cdot 10^{-3}$ , т. е. в области, где уже можно заведомо пренебречь вкладом узкой компоненты.

Наши опыты с бензолом, насыщенном кислородом, как и в работе (<sup>12</sup>), не дали сужения углового распределения по сравнению с обезгаженным бензолом (табл. 1, рис. 2), хотя известно, что кислород в газовой фазе является эффективным конвертером позитрония (<sup>3</sup>). Экспериментальные данные говорят о том, что наблюдаемое  $\Delta I_{N_{\text{эксп}}}$  близко к тому, что дает формула (1) при  $K_{\Sigma} \approx K_X$  и много меньше  $\Delta I_{N_{\text{Кюв}}}$ , рассчитанного по той же формуле для чистого конверсионного взаимодействия

$$\Delta I_{N_{\text{хим}}} \lesssim \Delta I_{N_{\text{эксп}}} \ll \Delta I_{N_{\text{Кюв}}}$$

Поэтому можно сказать, что в жидкофазном взаимодействии с  $O_2$  преобладает, очевидно, не конверсия, а химическая реакция (предположительно, образование  $PsO_2$  с последующей аннигиляцией  $Ps$  из связанного состояния). Более строгая оценка взаимодействия позитрония с кислородом с использованием описанного выше метода разделения констант скоростей реакции и конверсии может быть выполнена при исследовании жидкостей с большим содержанием кислорода, например, сжиженных газов.

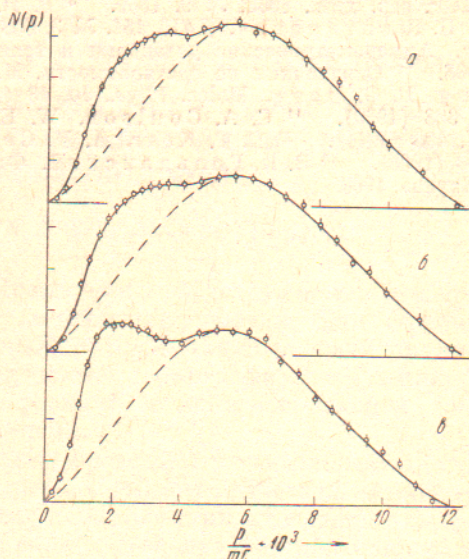


Рис. 2. Влияние  $O_2$  и  $NO$  на импульсное распределение аннигиляции позитронов в бензоле: а — обезгаженный бензол, б — бензол, насыщенный кислородом, в — бензол, насыщенный окисью азота

Таблица 1

| Растворитель и акцептор | Концентрация акцептора, мол/л | $\tau_2$ , нсек. | $K_{\Sigma} \cdot 10^{-10}$ , л/моль-сек | $\Delta I_N$ , %     |
|-------------------------|-------------------------------|------------------|--|----------------------|
| Бензол (обезгаженный)   | $[O_2] < 10^{-4}$             | $3,2 \pm 0,1$    | —  | $I_N = 12,5 \pm 1,0$ |
| Бензол + воздух         | $[O_2] \approx 0,002$         | $2,35 \pm 0,05$  | $5,7 \pm 0,5$                            | $0 \pm 0,5$          |
| Бензол + $O_2$          | 0,0098                        | $1,15 \pm 0,05$  | $5,7 \pm 0,5$                            | $0 \pm 0,5$          |
| Бензол + $NO$           | 0,0125                        | $1,50 \pm 0,05$  | $2,8 \pm 0,3$                            | $+6,5 \pm 1,0$       |

В заключение отметим, что растворенная в обезгаженном бензоле окись азота, в отличие от кислорода, остается конвертером, как и в газовой фазе, и дает заметное сужение корреляционной кривой (см. табл. 1, рис. 2).

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
4 VIII 1970

\* В данном исследовании мы решили использовать новый, по сравнению с работами (<sup>1, 3</sup>), метод обработки угловых распределений, который, не меняя качественно выводов, дает возможность точнее, чем по методу Трумпю (<sup>10</sup>), оценить изменение узкой компоненты.



ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Гольданский, Б. В. Соболев, В. П. Шантарович, ДАН, 194, № 1 (1970). <sup>2</sup> В. П. Шантарович, В. Г. Фирсов, Вестн. АН СССР, 5, 47 (1967).  
<sup>3</sup> В. И. Гольданский, Б. Г. Егiazаров, В. П. Шантарович, В сборн. Физика элементарных частиц, М., 1966. <sup>4</sup> В. И. Гольданский, В. Г. Фирсов, В. П. Шантарович, ДАН, 155, № 3, 636 (1968). <sup>5</sup> Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, № 9, 1669. <sup>6</sup> В. И. Гольданский, Г. А. Солоненко, В. П. Шантарович, ДАН, 151, № 3, 608 (1963). <sup>7</sup> А. А. Усвяцов, Э. И. Исаев, Амперометрические установки и техника амперометрического титрования, М., 1968. <sup>8</sup> Справочник по растворимости, М.—Л., 1961. <sup>9</sup> D. P. Kerr, S. Y. Chuang, V. G. Hogg, Molec. Phys., 10, 13 (1965). <sup>10</sup> G. Trumpy, Phys. Rev., 118, 3, 668 (1960). <sup>11</sup> C. A. Coulson, W. E. Duncanson, Proc. Cambr. Phil. Soc., 37, 406 (1941). <sup>12</sup> D. P. Kerr, A. M. Cooper, V. G. Hogg, Canad. J. Phys., 43, 963 (1965). <sup>13</sup> В. И. Гольданский, Физическая химия позитрона и позитрония, «Наука», 1968.