Доклады Академии наук СССР
1972. Том 203, № 4

УДК 541.127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ, И. Б. КЕВДИНА, В. П. ШАНТАРОВИЧ, К. ПЕТЕРСЕН *

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ПОЗИТРОНИЯ С ДИАМАГНИТНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ

В работе ([1]) мы обнаружили влияние температуры на скорость реакции позитрония в растворе. Это явление исследовалось в наших работах ([2, 3]), а также в работах Хорстман, Селитанса и Ли ([4]).

Изучая температурную зависимость констант скоростей взаимодействия позитрония в жидкостях, Хорстман рассматривала лишь последнюю (химическую) стадию процесса. Селитанс и Ли предполагали, что скорость тушения определяется лишь скоростью диффузии. Причем позитроний фактически не движется, а быстро диффундирует тушитель. На самом деле, как было показано в работах ([1–3, 5]), существенную роль во взаимодействии позитрония играют обе стадии: и диффузионная и кинетическая, т. е. позитроний реагирует в диффузионно-кинетической области и движется он во много раз быстрее большинства тушителей (коэффициент диффузии в растворе с вязкостью 1 сп $5 \cdot 10^{-4}$ см^2/сек).

Настоящее исследование посвящено изучению влияния температуры на взаимодействие позитрония с диамагнитными органическими тушителями ([6]). Была получена зависимость времени жизни позитрония от температуры в бензольных растворах нитробензола, малеинового ангидрида, N-окисного радикала и хинона, и аналогичная зависимость для нитробензола в октаноле.

На рис. 1 приведена зависимость времени жизни τ_2 позитрония от температуры в бензольном и октанольном растворе нитробензола. На рис. 2 даны изменения констант скоростей реакций позитрония с этим акцептором. Зависимости τ_2 и k от температуры для малеинового ангидрида выглядели аналогичным образом.

Из полученных экспериментальных данных видно, что температурная зависимость тушения позитрония нитробензолом и малеиновым ангидридом коренным образом отличается от наблюдавшегося ранее для всех тушителей возрастания скорости тушения с ростом температуры (как это показано на рис. 2 на примере N-окисного радикала). Скорость реакции позитрония с нитробензолом и малеиновым ангидридом убывает с ростом температуры, хотя стабильность нитробензола и малеинового ангидрида в рассматриваемом интервале температур (10 — 180° С) не подлежит сомнению и при охлаждении раствора свойства тушения восстанавливаются. Эффект наблюдается как в бензоле, так и в октиловом спирте, однако характер зависимостей различается. На рис. 1, например, кривая изменения времени жизни позитрония от температуры октанольного раствора нитробензола имеет характерный минимум, в то время как в бензольном растворе он отсутствует. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать два основных вывода:

(1) Специфический, не наблюдавшийся для другого типа тушителей характер температурной зависимости реакции позитрония с диамагнитными молекулами свидетельствует о том, что здесь мы действительно, как

* Лаборатория прикладной физики II, Высшая техническая школа, Лингби, Дания.

предполагалось в работах ([6], [7]), встречаемся с новым типом донорно-акцепторного взаимодействия позитрония, схема которого может быть записана следующим образом:

$$\mathrm{Ps} + \mathrm{M} \underset{t}{\rightleftarrows} (\mathrm{PsM}) \begin{cases} \nearrow \mathrm{e^+} + \mathrm{M^-} \\ \searrow 2\gamma + \mathrm{M} \end{cases} \quad (1)$$

причем стабильность комплекса позитроний — акцептор существенно зависит от температуры и определяет скорость взаимодействия позитрония. С ростом температуры комплекс распадается и взаимодействие ослабевает.

(2) Поведение температурных зависимостей в бензольном и октанольном растворе нитробензола и малеинового ангидрида является хорошим подтверждением модели ([1–3], [5]), учитывающей влияние кинетических и диффузионных факторов на скорость взаимодействия позитрония. Действительно, согласно этой модели минимум в τ_2 на рис. 1 очень просто объясняется. При повышении температуры раствора диамагнитной добавки конкурируют два фактора, влияющие на наблюдаемую скорость взаимодействия: увеличение скорости диффузии позитрония из-за уменьшения вязкости среды (увеличение вероятности столкновения с тушителем) и уменьшение собственно скорости реакции из-за развала комплекса позитроний — акцептор. Энергия активации вязкости бензола мала и поэтому мало сказывается на ходе температурной зависимости наблюдаемой скорости тушения. В октиловом спирте с ростом температуры вязкость падает очень быстро (энергия активации вязкости 6,2 ккал/моль). Поэтому с увеличением температуры время жизни позитрония τ_2 сначала уменьшается. Однако в дальнейшем, по мере уменьшения вероятности аннигиляции через комплекс, τ_2 в растворе приближается ко времени жизни в растворителе.

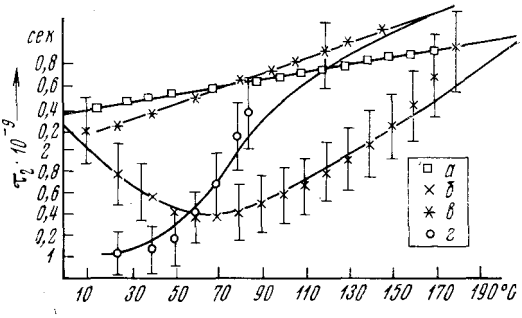

Рис. 1. Температурная зависимость времени жизни позитрония: *а* — в октаноле, *б* — в растворе нитробензола в октаноле (концентрация 0,032 мол/л), *в* — в бензоле, *г* — в растворе нитробензола в бензоле (конц. 0,02 мол/л). Сплошные кривые здесь и на рис. 2 построены с учетом формулы (2) и значения параметров, указанных в табл. 1

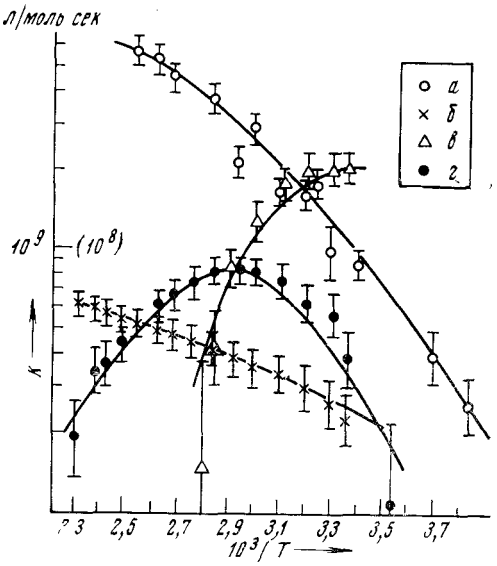

Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости реакции позитрония с N-окисным радикалом в октаноле (концентрация 0,1 мол/л) (*а*), N-окисным радикалом в бензоле (конц. 0,043 мол/л) (*б*), нитробензолом в бензоле (конц. 0,02 мол/л) (*в*) и с нитробензолом в октаноле (конц. 0,032 мол/л) (*г*)

Согласно ([3]), учет кинетической и диффузионной стадии процесса тушения позитрония в жидкости может быть выполнен по формуле:

$$K_{\text{набл}} = \left[1 + \frac{a}{P\eta_0} T^{1/2} \exp\left(-\frac{E_\eta - E}{RT}\right)\right]^{-1} \frac{bT}{\eta_0} \exp\left(-\frac{E_\eta}{RT}\right). \quad (2)$$

В этой формуле множитель a зависит от свойств растворителя, b — мало меняется при переходе от одного тушителя к другому и не зависит от растворителя, η_0 — получается экстраполяцией по известным значениям вязкости растворителя η для разных температур ([8]) и для октанола принята 0,0004 сп, а для бензола 0,0078 сп. Эта формула использована в работе для оценок энергии активации развала комплекса позитроний — нитробензол в октиловом спирте и бензоле. Подгонка теоретической кривой (2) к экспериментальным значениям (рис. 1, 2) осуществлялась выбором параметров $q = a/P\eta_0$ и E, а также нормировочного множителя b.

Результаты этой операции приведены в табл. 1.

Таблица 1

Растворитель	Нитробензол			N-оксидный радикал		
	q	E	b	q	E	b
Октанол	$1{,}0\cdot10^7$	— 6,8	$13\cdot10^7$	100	1,3	$6{,}6\cdot10^7$
Бензол	$13\cdot10^7$	—10,8	$5{,}6\cdot10^7$	10	1,2	$10\cdot10^7$

Примечание: $q = a/P_{\eta_0}$, град$^{-1/2}$; E, ккал/мол; b, л·сп/моль·сек·град.

Отклонение каждой из этих величин более чем на 10% от указанных в табл. 1 приводило к существенному расхождению теоретической зависимости (2) с результатами экспериментов. Из данных табл. 1 видно, что множитель b, как и следовало ожидать, мало изменился по сравнению со случаем тушения позитрония N-окисным радикалом в октиловом спирте ([3]) и бензоле. Зато энергия активации химической реакции меняет знак, что соответствует своеобразному ходу температурной зависимости. Множитель q существенно увеличился. Поскольку a и η_0 для разных тушителей в октаноле неизменны, то возрастание q более чем на 5 порядков по сравнению со случаем N-окисного радикала в октаноле следует отнести за счет уменьшения множителя P, входящего в выражение для вероятности химической реакции тушения позитрония в клетке раствора (3):

$$\omega = P \exp(-E/RT). \qquad (3)$$

Очевидно, P и E зависят в первую очередь от свойств тушителя, и их значения определяются спецификой донорно-акцепторного взаимодействия. Малость P, например, возможно, отражает большую роль стерических затруднений (в сравнении с Ps-радикал взаимодействием) при образовании комплекса с переносом заряда и передачей электрона карбоний-иону ([6]) тушителя. Вопрос этот заслуживает, конечно, самостоятельного исследования. Однако наблюдавшаяся нами недавно корреляция между гамметовскими константами производных нитробензола и скоростями тушения позитрония этими соединениями свидетельствует о том, что образование комплекса (PsM) происходит лишь при определенной ориентации молекул тушителя относительно позитрония и при этом особая роль стерических затруднений вполне оправдана.

В настоящее время мы продолжаем исследование температурной зависимости реакции позитрония с диамагнитными тушителями. Было замечено, что для гораздо более сильного диамагнитного тушителя позитрония (хинона) в бензоле в исследованном интервале температур скорость взаимодействия при нагревании не ослабевает. Возможно, что развал комплекса для более сильных тушителей наступает при более высоких температурах бензола, достигнуть которых нам в этом исследовании не удалось.

Полученные экспериментальные данные тем не менее кажутся достаточными для подтверждения специфичности (отличия, например, от окис-

ления) взаимодействия позитрония с диамагнитными органическими молекулами и применимости формулы (2) для описания реакций позитрония в растворах.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Гольданский, В. П. Шантарович, Докл. В-2 на XX Международн. конгрессе по теоретической и прикладной химии, июль 1965. [2] В. П. Шантарович, Кандидатская диссертация, М., 1966. [3] В. И. Гольданский, В. П. Шантарович, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 809. [4] G. J. Celitans, John Lee, Positron Annihilation Proc. of the Conf. Held at Wayne State University on July 27—29, 1965, p. 365. [5] В. П. Шантарович, В. И. Гольданский и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2189. [6] В. П. Шантарович, В. И. Гольданский и др., ДАН, 197, № 5 (1971). [7] V. P. Shantarovich, K. Petersen, V. J. Goldanskii, Chem. Phys. Letters, 11, № 4, 464 (1971). [8] Handbook of Chemistry and Physics, Part II, 1965, p. 2015.