

А. Б. ДОКТОРОВ, К. М. САЛИХОВ, Ю. Н. МОЛИН

**ОБМЕННАЯ КОНВЕРСИЯ ПОЗИТРОНИЯ В РАЗБАВЛЕННЫХ
РАСТВОРАХ ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 15 X 1971)

Экспериментально установлено ⁽¹⁾, что тушение позитрония (Ps) парамагнитными комплексами переходных металлов обусловлено в основном двумя процессами — реакцией окисления Ps и его *орто-пара*-конверсией. Наибольшие константы скорости *о-п*-конверсии ($2 \div 4 \cdot 10^9$ л/моль·сек) наблюдаются для галоидсодержащих и аквакомплексов (табл. 1), что было объяснено в ⁽²⁾ доступностью при соударении с Ps атомов галоидов и кислорода этих комплексов, несущих большую спиновую плотность ($\sim 1-10\%$). В работе ⁽²⁾ показано, что уменьшение спиновой плотности на периферии комплекса (табл. 1, комплексы Co^{2+} со спиртами) приводит к уменьшению константы *о-п*-конверсии Ps. Можно полагать, что константы $2 \div 4 \cdot 10^9$ л/моль·сек являются предельными для процесса *о-п*-конверсии Ps парамагнитными комплексами, поскольку увеличение спиновой плотности при переходе от кислорода к хлору, а также изменение природы центрального иона практически не влияет на величину константы конверсии Ps. Отметим, что эти предельные константы примерно на порядок меньше диффузионной константы, которая, как полагают ⁽¹⁾, достигается в наиболее быстрых реакциях окисления Ps (см. табл. 1).

В настоящей работе рассмотрен теоретически обменный механизм *о-п*-конверсии Ps. Получены формулы, связывающие эффективность *о-п*-конверсии Ps при столкновении с комплексом с величиной обменного интеграла, временем электронной релаксации парамагнитного иона и его

Таблица 1

Константы тушения позитрония парамагнитными комплексами переходных металлов

Тушитель	Растворитель	Комплекс	$k \cdot 10^{-9}$, л/моль·сек	Механизм тушения	Источник
Co (ClO ₄) ₂	Вода	Co (H ₂ O) ₆ ²⁺	2,40 ± 0,35	Конверсия	⁽²⁾
	Метанол	Co (ClO ₄) _m (ROH) _n	0,3 ± 0,12	»	⁽²⁾
	Этанол	То же	0,2 ± 0,18	»	⁽²⁾
	Пропанол	» »	0,16 ± 0,14	»	⁽²⁾
CoCl ₂	трет.-Бутанол	» »	0,3 ± 0,4	»	⁽²⁾
	Пропанол	CoCl ₂ (ROH) ₂	2,8 ± 0,3	»	⁽²⁾
	трет.-Бутанол	То же	1,7 ± 0,5	»	⁽²⁾
	Вода	Co (H ₂ O) ₆ ²⁺	2,2	»	⁽¹⁾
FeSO ₄	Вода	Fe (H ₂ O) ₆ ²⁺	2,1	»	⁽¹⁾
NiSO ₄	»	Ni (H ₂ O) ₆ ²⁺	1,7	»	⁽¹⁾
MnCl ₂	»	Mn (H ₂ O) ₆ ²⁺	1,7	»	⁽¹⁾
FeCl ₃	»	Fe (H ₂ O) ₆ ³⁺	13	Окисление	⁽¹⁾
CuCl ₂	»	Cu (H ₂ O) ₆ ²⁺	5,4	»	⁽¹⁾

спином. Из теории следует, что в невязких жидкостях предельные константы конверсии Ps в 4—8 раз меньше диффузионных констант бинарных соударений.

Скорость o - n -конверсии Ps рассчитывается в рамках следующей модели: со средней частотой Z Ps попадает в «клетку» с парамагнитным комплексом (сталкивается с комплексом), время жизни Ps в «клетке» τ_c (причем $Z\tau_c \ll 1$). Учитывая сильную зависимость обменного взаимодействия от расстояния между Ps и ионом, принимается приближение внезапного включения взаимодействия: вне «клетки» Ps и ион не взаимодействуют, в «клетке» взаимодействие Ps и иона описывается спин-гамильтонианом (в единицах $\hbar = 1$)

$$\hat{V} = \hat{J}\hat{S}I, \quad (1)$$

где \hat{S} и \hat{I} — операторы спина электрона Ps и электронов комплекса соответственно. Магнитное контактное взаимодействие электронов комплекса с позитроном пренебрежимо мало по сравнению с обменным взаимодействием (1) и поэтому не рассматривается. Чтобы приближение внезапного включения взаимодействия было применимо, время включения взаимодействия \bar{t} должно быть достаточно мало, $\bar{t}\Delta < 1$, где Δ — энергия синглет-триплетного расщепления в Ps. Это условие выполняется, так как $\Delta = 10^{12}$ сек $^{-1}$, а для \bar{t} в жидкостях можно ожидать $\bar{t} \sim 10^{-13} - 10^{-14}$ сек.

Рассмотрим сначала случай малых времен столкновения τ_c , так что $\tau_c \ll \tau_s, T_1$. Здесь τ_s время жизни пара-Ps, $\tau_s \sim 10^{-10}$ сек, T_1 — время спинрешеточной релаксации комплекса. При этом за время столкновения можно пренебречь релаксацией комплекса и аннигиляцией n -Ps. Вероятность конверсии Ps определяется \hat{s} -матрицей столкновения

$$\hat{S} = \exp(i\hat{H}_0 t_c) \exp(-i\hat{H} t_c), \quad (2)$$

где $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, \hat{H}_0 — гамильтониан Ps и иона без учета взаимодействия между ними. Обозначим собственные состояния Ps через $|T_+\rangle$, $|T_0\rangle$ и $|T_-\rangle$ (триплет) и $|S\rangle$ (синглет), собственные состояния иона через $|m\rangle$.

Для вероятности конверсии Ps при столкновении продолжительностью t_c с комплексом с проекцией спина m перед столкновением получаются следующие выражения:

$$Pm(T_{\pm} \rightarrow s) = |\langle T_{\pm}, m \mp 1 | \hat{S} | s, m \rangle|^2 = (I \pm m)(I \mp m + 1)\kappa(t_c), \quad (3)$$

$$Pm(T_0 \rightarrow s) = |\langle T_0, m | \hat{S} | s, m \rangle|^2 = 2m^2\kappa(t_c),$$

где

$$\kappa(t_c) = 2^{-1}J^2R^{-2} \sin^2\left(\frac{R}{2}t_c\right), \quad R^2 = \left(\Delta + \frac{J}{2}\right)^2 + J^2I(I+1).$$

Заметим, что конверсия из состояния $|T_0\rangle$ обусловлена секулярной частью обменного взаимодействия (1) и при этом проекция спина комплекса не изменяется, а конверсия из состояний $|T_+\rangle$ и $|T_-\rangle$ происходит с изменением проекции спина иона на 1.

Усредняя (3) по всем состояниям $|m\rangle$ с одинаковым весом $\frac{1}{2I+1}$ и усредняя по продолжительностям столкновения t_c , получаем

$$P(T_+ \rightarrow s) = P(T_- \rightarrow s) = P(T_0 \rightarrow s) = \frac{2I(I+1)}{3\tau_c} \int_0^{\infty} \kappa(t_c) \exp\left(-\frac{t_c}{\tau_c}\right) dt_c. \quad (4)$$

Отсюда следует, что константа o - n -конверсии Ps может быть представлена в виде

$$K = Z\bar{P}, \quad (5)$$

где эффективность столкновения \bar{P} находится из (4) и равна

$$\bar{P} = \frac{1}{6} \frac{W}{W + \tau_c^{-1}}, \quad W = \frac{J^2 I (I + 1) \tau_c}{1 + (\Delta + J/2)^2 \tau_c^2}. \quad (6)$$

В результате коррелированного движения спинов Ps и иона предельное значение \bar{P} равно $(1/6)I(I+1)/(I+1/2)^2$ при $J\tau_c \gg 1$. Исходя из статистических весов триплетного и синглетного состояния, можно было ожидать, что предельное значение \bar{P} при $J\tau_c \gg 1$ равно $1/4$ (см. (3)).

Эффективность конверсии при произвольном соотношении между τ_c и τ_s можно найти следующим образом: усредненная по всем состояниям иона $|m\rangle$ вероятность того, что Ps будет находиться в триплетном состоянии к моменту t равна $w(t) = 1 - 2/3 I(I+1) \chi(t)$. Пусть вероятность аннигиляции n -Ps в интервале $(t, t+dt)$ равна $\frac{dt}{\tau_s} \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right)$. Вероятность найти Ps в o -состоянии к моменту времени t_c , если в моменты t_1, \dots, t_k произошла аннигиляция n -Ps, равна $w_k(t_1, \dots, t_k, t_c) dt_1 \dots dt_k = w(t_1)w(t_2-t_1) \dots w(t_c-t_k) \exp(-t_c/\tau_s) (dt_1 \dots dt_k) / \tau_s^k$. Усредняя по всем возможным реализациям процесса, получаем среднюю вероятность остаться Ps в o -состоянии

$$\bar{w} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{\tau_c} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{t_c}{\tau_c}\right) dt_c \int_0^{t_c} dt_k \dots \int_0^{t_k} dt_1 w_k(t_1, \dots, t_k, t_c). \quad (7)$$

Отсюда средняя эффективность конверсии Ps при столкновении равна

$$\bar{P} = 1 - \bar{w} = \frac{W_s}{\tau_c^{-1} + W_s (1 + 5\tau\tau_c^{-1})}, \quad (8)$$

где

$$W_s = \frac{1}{6} \frac{J^2 I (I + 1) \tau}{1 + (\Delta + J/2)^2 \tau^2}, \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_c}.$$

При $J^2 \tau_s \tau_c \gg 1$, $\tau_s < \tau_c$ $\bar{P} = 1$, т. е. o -Ps полностью переходит в n -состояние и аннигилирует за время столкновения. При $\tau_c < \tau_s$ (8) переходит в (6).

Существенным ограничением приведенных выше расчетов является требование малости времени нахождения Ps в «клетке» по сравнению с временем спин-решеточной релаксации T_1 парамагнитного комплекса. Такие конверторы Ps, как Co(II), Fe(II), Ni(II) имеют достаточно короткие $T_1 \sim 10^{-11} - 10^{-13}$ сек. В этом случае необходимо учитывать случайную модуляцию обменного взаимодействия процессом спин-решеточной релаксации спина комплекса. Это легко сделать при условии $J T_1 < 1$, когда применима стохастическая теория возмущений (4) и можно записать кинетические уравнения для населенностей o - и n -состояний Ps во время столкновения (считается также, что $T_1 \ll \tau_s$):

$$\dot{\rho}_T = -W_1 \rho_T + 3W_1 \rho_s, \quad \dot{\rho}_s = -3W_1 \rho_s + W_1 \rho_T - \frac{1}{\tau_s} \rho_s,$$

где

$$W_1 = \frac{J^2 I (I + 1)}{6} \int_0^{\infty} \cos(\Delta t) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) dt \quad (9)$$

и при $t = 0$, $\rho_T = 1$, $\rho_s = 0$.

Эффективность конверсии в этом случае равна

$$\bar{P} = 1 - \int_0^{\infty} \rho_T(t_c) \exp\left(-\frac{t_c}{\tau_c}\right) dt_c = \frac{W_1}{\tau_c^{-1} + W_1 (1 + 3\tau\tau_c^{-1})}, \quad (10)$$

где $W_1 = 1/6 J^2 I (I + 1) - 1 / (1 + \Delta^2 T_1^2)$. При $\tau_c \ll \tau_s$ ее предельное значение при $J^2 T_1 \tau_c > 1$ равно $1/4$. Если же $\tau_c \ll \tau_s$, то $\bar{P} \rightarrow 1$.

В случае $JT_1 > 1$, $T_1 < \tau_c$ следует ожидать, что $P = 1/4$ при $\tau_c < \tau_s$ и $P = 1$ при $\tau_c > \tau_s$.

Сравнение полученных выражений для эффективностей конверсии Ps при столкновении в различных ситуациях с соответствующими выражениями для эффективностей столкновений, обуславливающих обменное уширение линий э.п.р. стабильных свободных радикалов при взаимодействии с комплексами (5), показывает, что их зависимость от параметров J , τ_c , T_1 , I аналогична. Это находится в хорошем согласии с экспериментально наблюдаемым фактом⁽³⁾ сходного поведения константы конверсии Ps и константы обменного уширения при изменении комплексов.

Теория предсказывает, что спин-решеточная релаксация иона может существенно понизить эффективность конверсии Ps комплексами переходных металлов. Таких данных пока нет.

Для невязких жидкостей $\tau_c < \tau_s$. Важным результатом теории является то, что при этом эффективность конверсии всегда меньше 1, $1/8 \leq P \leq 1/4$. Это является следствием статистических весов синглетного и триплетного состояний (фактор $1/4$) и результатом коррелированного движения спинов Ps и иона при столкновении (эффект отдачи). Экспериментальные результаты, приведенные в табл. 1, и результаты проведенных здесь расчетов показывают, что в невязких жидкостях предельные константы конверсии Ps парамагнитными комплексами переходных металлов примерно на порядок меньше диффузионных констант двойных соударений.

Авторы благодарны В. П. Шантаровичу за полезные замечания.

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
11 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Гольданский, Физическая химия позитрона и позитрония, «Наука», 1968. ² В. И. Гольданский, Р. И. Зусман и др., ДАН, 188, 1079 (1969). ³ Ю. Н. Молин, Диссертация, Новосибирск, 1970. ⁴ А. Абрагам, Ядерный магнетизм, ИЛ, 1963. ⁵ К. М. Salikhov, A. B. Doctorov et al., J. Magn. Res., 5, № 2 (1971).