

Г. М. БАРТЕНЕВ, А. П. БУЧИХИН,  
член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ, А. Д. ЦЫГАНОВ

### АТОМ ПОЗИТРОНИЯ В ПОЛИМЕРАХ

1. Согласно современным экспериментальным данным временной спектр аннигиляции позитронов в молекулярных конденсированных веществах состоит из трех компонент (<sup>1,2</sup>). Существуют две гипотезы относительно происхождения этого сложного спектра: Брандта и Спирна (<sup>1</sup>) и Тао и Грина (<sup>2</sup>). Согласно (<sup>1</sup>), короткоживущая компонента спектра соответствует аннигиляции <sup>1</sup>Ps и <sup>3</sup>Ps в кристаллических областях молекулярных веществ, промежуточная компонента соответствует аннигиляции свободных позитронов и долгоживущая компонента — аннигиляции <sup>3</sup>Ps в аморфных областях молекулярного вещества. Исходя из такой интерпретации спектра и предположения о независимости вероятности образования позитрония от температуры, Брандт и Спирн получили хорошее согласие расчетных кривых с экспериментальными кривыми температурной зависимости интенсивности компонент в тефлоне, полиэтилене и глицерине.

С другой стороны, согласно (<sup>2</sup>), короткоживущая компонента отвечает аннигиляции <sup>1</sup>Ps и свободных позитронов, промежуточная — <sup>3</sup>Ps в кристаллической области и долгоживущая компонента — аннигиляции <sup>3</sup>Ps в аморфной области. В подтверждение этой гипотезы авторы (<sup>2</sup>) показали, что величина  $I_2/(I_2+I_1)$  ( $I_2, I_1$  — интенсивности долгоживущей и промежуточной компонент соответственно) равна степени кристалличности изучаемого полимера (тефлон).

Следует отметить, что предположение Брандта о постоянстве вероятности образования Ps для всех состояний полимера не соответствует данным работы (<sup>3</sup>), в которой изучалась зависимость интенсивности узкой компоненты кривых угловых корреляций от степени кристалличности тефлона. В свою очередь гипотеза Тао и Грина не позволяет объяснить ход зависимости компоненты от температуры.

В данной работе для описания процесса аннигиляции позитрона в твердых молекулярных веществах предлагается модель, аналогичная модели «захвата» позитронов моновакансиями в металлах (<sup>4</sup>).

2. Модель «захвата позитрония». В чистом конденсированном молекулярном веществе атом Ps может находиться лишь в двух существенно различных состояниях — квазисвободном и локализованном в какой-либо ловушке-микроросте. Следуя этому утверждению, легко получить простые кинетические уравнения, описывающие зависимость вероятности нахождения Ps в том или ином состоянии от времени:

$$\begin{aligned} dP^{(i)}/dt &= -(\lambda_i^{(0)} + \lambda_a + K)P^{(i)} + \gamma P_v^{(i)}, & P^{(i)}(0) &= \delta_{i1} P, \\ dP_v^{(i)}/dt &= KP^{(i)} - (\lambda_i^{(0)} + \lambda_{av} + \gamma)P_v^{(i)}, & P_v^{(i)}(0) &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $P$  — вероятность образования Ps;  $P^{(1)}, P^{(2)}, P^{(3)}, P^{(3)}$  — вероятности нахождения <sup>1</sup>Ps и <sup>3</sup>Ps в квазисвободном и локализованном состояниях соответственно;  $\lambda_1^0, \lambda_3^0$  — скорость самоаннигиляции <sup>1</sup>Ps и <sup>3</sup>Ps;  $\lambda_a, \lambda_{av}$  — скорость pickoff-аннигиляции <sup>1</sup>Ps и <sup>3</sup>Ps в квазисвободном и локализованном состояниях соответственно;  $K, \gamma$  — скорости захвата ловушкой и выхода атома позитрония из нее соответственно.

Решение системы уравнений (1) (при  $K \gg \gamma$ ) и предположение о том, что позитроны в молекулярных веществах находятся лишь в одном состоянии ( $\lambda_{e^+}$  — скорость аннигиляции позитронов в этом состоянии), приводят к пятикомпонентному спектру (табл. 1).

Далее, предположим, что  $\lambda_a \approx \lambda_{e^+}$ , тогда

$$\lambda_{av} < \lambda_{e^+} < \lambda_a + K < \lambda_1^0 < \lambda_1^0 + \lambda_a + K.$$

Следовательно, долгоживущая компонента  $\tau_2$  соответствует аннигиляции  $^3\text{Ps}$  в ловушке-полости, промежуточная компонента  $\tau_1$  — аннигиляции свободных позитронов, короткоживущая компонента  $\tau_0$  — аннигиляции  $^3\text{Ps}$  в свободном состоянии и  $^1\text{Ps}$  в обоих состояниях.

Т а б л и ц а 1

№№ п.п.	Скорость аннигиляции	Интенсивность компоненты
1	$\lambda_1^0 + \lambda_a + K = \lambda_1$	$1/4 P (1 - K / (\lambda_a + K - \lambda_{av}))$
2	$\lambda_1^0 = \lambda_2$	$1/4 PK / (\lambda_a + K - \lambda_{av})$
3	$\lambda_a + K = \lambda_3$	$3/4 P (1 - K / (\lambda_a + K - \lambda_{av}))$
4	$\lambda_{e^+} = \lambda_4$	$1 - P$
5	$\lambda_{av} = \lambda_p$	$3/4 PK / (\lambda_a + K - \lambda_{av})$

Экспериментально наблюдаемые характеристики временного спектра связаны с теоретическими компонентами следующим образом:

$$\tau_0 = 1/4 (P/I_0) \int_0^{\infty} t (y e^{-\lambda_2 t} + (1-y) e^{-\lambda_1 t} + 3(1-y) e^{-\lambda_3 t}) dt,$$

$$y = K / (\lambda_a + K - \lambda_{av}) = K / (\lambda_3 - \lambda_5);$$

$$\tau_1 = 1/\lambda_{e^+} = 1/\lambda_4, \quad I_1 = 1 - P;$$

$$\tau_2 = 1/\lambda_{av} = 1/\lambda_5, \quad I_2 = 3/4 P y,$$

где  $\tau_0, I_0; \tau_1, I_1; \tau_2, I_2$  — время жизни и интенсивность трех компонент экспериментального временного спектра.

Рассмотрим угловые характеристики аннигиляции в твердых молекулярных веществах. Кривая угловых корреляций (нормированная на единицу) может быть записана в виде

$$w(\theta) = I_p F(\theta) (1 + I_{N_2}) + I_{N_1} M(\theta) + I_{N_0} N(\theta),$$

$$\int F(\theta) d\theta = \int M(\theta) d\theta = \int N(\theta) d\theta = 1,$$

где  $I_p F(\theta)$  — широкая компонента, соответствующая pickoff-аннигиляции  $^3\text{Ps}$  и аннигиляции свободных позитронов;  $I_p I_{N_2} F(\theta)$  — широкая компонента, соответствующая pickoff-аннигиляции  $^1\text{Ps}$  в свободном и локализованном состояниях;  $I_{N_1} M(\theta)$  и  $I_{N_0} N(\theta)$  — промежуточная и узкая компоненты, соответствующие самоаннигиляции квазисвободного и локализованного  $^1\text{Ps}$ .

Из решения системы уравнений (1) следует (при  $K \gg \gamma$ ):

$$I_{N_0} = 1/4 P \lambda_1^0 / (\lambda_1^0 + \lambda_a + K), \quad I_{N_1} = 1/4 PK / (\lambda_1^0 - \lambda_a + K),$$

$$I_p I_{N_2} = 1/4 P (\lambda_a + \lambda_{av}) / (\lambda_1^0 + \lambda_a + K),$$

причем

$$I_N = I_{N_1} + I_{N_2},$$

где  $I_N$  — экспериментально наблюдаемая интенсивность узкой компоненты.

3. Сопоставление данных модели «захвата Ps» с экспериментальными результатами. В работах (2) и (3) были измерены временные (2) и угловые (3) аннигиляционные характеристики тефлона различной степени кристалличности  $X$ . Проведем анализ этих данных с помощью модели «захвата Ps». Решение системы (2) с использованием данных (2) приводит к следующим результатам:

$$\begin{aligned} X_1 &= 78\% & X_2 &= 44\% \\ K_1 &= (0,316 \pm 0,05) \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1} & K_2 &= (0,67 \pm 0,1) \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1} \\ \lambda_{a1} &= (2,48 \pm 0,4) \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1} & \lambda_{a2} &= (1,7 \pm 0,25) \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1} \end{aligned} \quad (6)$$

Расчет разности интенсивностей  $\Delta I_N$  узких компонент кривых угловых корреляций, проведенный с помощью результатов (6) и формул (4),

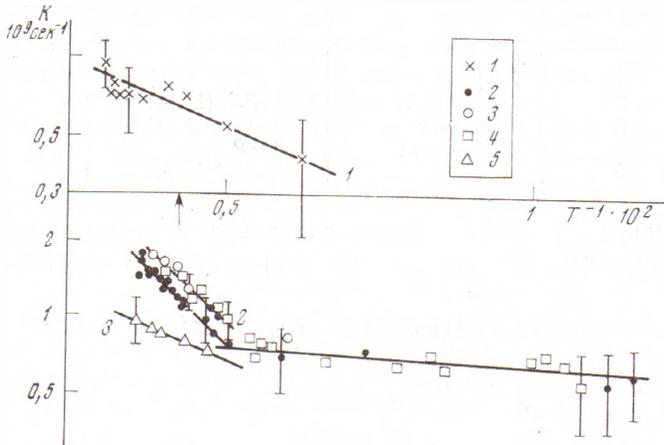


Рис. 1. Зависимость скорости  $K$  захвата позитрония от обратной температуры в различных веществах: 1 - в тефлоне, расчет по данным (4); 2-4 - в полиэтилене, 2 - по данным (5), 3 - по данным (4); 4 - наши данные; 5 - в глицерине, по данным (4)

(5), дает значение  $\Delta I_N = (6 \pm 1)\%$ , хорошо согласующееся с экспериментальным результатом (3)  $\Delta I_N = (6,2 \pm 0,05)\%$ . Этот факт говорит о правильности следующей из модели «захвата Ps» взаимосвязи между угловыми и аннигиляционными характеристиками изучаемого вещества.

Скорость захвата  $K$  пропорциональна числу ловушек в единице объема  $N_v$ . Но

$$N_v = XN_{vh} + (1-X)N_{va} \approx (1-X)N_{va}, \quad (7)$$

где  $N_{va}$ ,  $N_{vh}$  - число ловушек в единице объема аморфной и кристаллической областей полимера соответственно.

Предполагая, что  $N_{va}$  не зависит от  $X$ , получим

$$K_1/K_2 = (1-X_1)/(1-X_2). \quad (8)$$

В нашем случае  $K_1/K_2 = 0,47 \pm 0,1$ , что хорошо согласуется с  $(1-X_1)/(1-X_2) = 0,4$ .

Изучение зависимости временных аннигиляционных характеристик тефлона, полиэтилена и глицерина с трехкомпонентным анализом временного спектра от температуры было проведено в работе (4), полиэтилена с двухкомпонентным анализом - в работе (5). В предлагаемой работе были рассчитаны зависимости скорости захвата Ps от температуры по формулам (2) с использованием данных работ (4, 5) в предположении, что время жизни короткоживущей компоненты (трехкомпонентного спектра)  $\tau_0$  и вероятность образования Ps не зависят от температуры (4).

Равновесная концентрация ловушек-микроростов  $N_0$  в полимере подчиняется закону Аррениуса

$$N_0 = A \exp(-E_A/kT). \quad (9)$$

Так как  $K \sim N_0$ , то скорость захвата Ps в данном полимере также должна подчиняться (9).

На рис. 1 приведены зависимости  $K$  от обратной температуры, построенные в полулгарифмическом масштабе, для полиэтилена, тефлона и глицерина. Видно, что расчет  $K$  по модели «захвата Ps» дает результат, удовлетворяющий закону (9), если температурный интервал соответствует одному и тому же фазовому состоянию вещества. Изменение углового наклона прямых при фазовых переходах соответствует изменению энергии активации образования ловушки-полости.

Таким образом, модель «захвата Ps» дает результаты, хорошо согласующиеся с экспериментом. С ее помощью удается последовательно провести интерпретацию компонент временного спектра, объяснить зависимость некоторых характеристик временных и угловых спектров от степени кристалличности образца, от его температуры. Кроме того, если модель «захвата Ps» действительно справедлива, то весьма перспективным является ее применение для определения характеристик ловушек-полостей, энергии активации их образования и их концентрации.

В заключение авторы выражают благодарность В. П. Шантаровичу за обсуждение работы.

Институт физической химии и  
Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
7 XII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Brandt, I. Spirn, Phys. Rev., v. 142, 231 (1966). <sup>2</sup> S. Tao, J. Green, Proc. Phys. Soc., v. 85, 463 (1965). <sup>3</sup> K. MacKenzie, B. T. A. McKee, Canad. J. Phys., v. 44, 435 (1966). <sup>4</sup> B. Bergersen, M. J. Stott, Solid State Commun., v. 7, 1203 (1969). <sup>5</sup> B. Groseclose, G. Loper, Phys. Rev., v. 137, A939 (1965).