

В. М. БЯКОВ, член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ,  
В. П. ШАНТАРОВИЧ

### О ВОЗМОЖНОЙ РОЛИ «СУХИХ» ЭЛЕКТРОНОВ В ОБРАЗОВАНИИ ПОЗИТРОНИЯ В ЖИДКОСТИ

В последнее время выполнен большой ряд работ по изучению химических реакций позитрония с различными акцепторами. Многие из них обсуждались в обзорах (<sup>1, 2</sup>). Однако вопросам ингибирования образования позитрония уделялось сравнительно мало внимания. До недавнего времени единственным механизмом образования позитрония в жидкостях представлялась схема Оре (<sup>3</sup>) с учетом возможных химических реакций нетермализованного позитрония. Имеется ряд экспериментальных фактов, удовлетворительно описываемых этой моделью. В последнее время появились работы (<sup>4-6</sup>), в которых обсуждаются различные варианты механизма образования позитрония при взаимодействии замедляющегося позитрона с одним из образованных им электронов. Подтверждение этой «рекомбинационной» модели образования позитрония Могенсен (<sup>4</sup>) ищет в корреляции между вероятностью образования позитрония и скоростью взаимодействия сольватированного электрона с соответствующей средой. Однако, как показал выполненный в (<sup>6</sup>) анализ экспериментальных данных, позитрон не реагирует с сольватированным электроном, и образование позитрония происходит при взаимодействии позитрона с несольватированным («сухим»), возможно даже надтепловым, электроном. Подтверждением тому служит корреляция между ингибирующим действием растворенных в воде веществ в отношении образования позитрония и константами скоростей их реакций с негидратированным электроном (<sup>6</sup>). В пользу рекомбинационного механизма образования позитрония говорит также следующая зависимость вероятности их образования от концентрации  $C_A$  акцепторов несольватированных электронов:

$$P_A/P_0 = 1 - qC_A^{1/2}, \quad (1)$$

$$q \sim \left( \frac{k_{e^+A}}{k_{e^+e^-}} \frac{V_0}{n_0} \right)^{1/2},$$

где  $P_0$  — вероятность образования позитрония в чистой матрице,  $k_{e^+A}$  и  $k_{e^+e^-}$  — соответственно константы скорости захвата электронов акцептором  $A$  и позитроном,  $V_0$  и  $n_0$  — соответственно характерный начальный объем, занимаемый ион-электронными парами, и их начальное число на конечном участке трека позитрона, где движение его носит диффузионный характер.

Однако есть ряд экспериментальных фактов, которые пока не нашли объяснения ни в одной из предложенных моделей. Как нам кажется, их рассмотрение может способствовать выяснению механизма образования позитрония. К числу таких фактов относится, например, то обстоятельство, что одно и то же растворенное в матрице вещество в зависимости от условий может выступать или как тушитель позитрония, или как ингибитор его образования, или как тушитель и ингибитор одновременно. Примером такого рода веществ является нитробензол, оказывающийся тушителем и

ингибитором в воде, спиртах, бензоле и «чистым» ингибитором в серной кислоте (7).

В настоящей работе мы покажем, что эта пиверсия свойств пнробензола вытекает из представления об образовании позитрония в результате рекомбинации позитрона с несольватированным (над)тепловым электроном.

В этом случае вероятность  $W(t)$  обнаружить позитроний спустя время  $t$  после его образования запишется в виде

$$W(t) = P_0(1 - qC_A^{1/2}) \exp[-(\lambda_p + k_{Ps+A}C_A)t], \quad (2)$$

где  $\lambda_p$  — скорость pick-off-аннигиляции позитрония, а  $k_{Ps+A}$  — константа скорости его реакции с растворенным веществом А. Поскольку, например, в бензоле  $k_{Ps+PhNO_2} = 2 \cdot 10^{10} M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ , а максимальная концентрация нитробензола в опытах (7) не превосходила 0,01 мол/л, то из (2) видно, что время жизни Ps в присутствии нитробензола уменьшается не более чем в 1,5 раза ( $\lambda_p + kC = 4 \cdot 10^8 + 2 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-2} = 6 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$ ).

При переходе к серной кислоте константа скорости  $k_{Ps-PhNO_2}$ , будучи обратно пропорциональной вязкости среды, уменьшается в 20—30 раз. Поэтому время жизни позитрония в присутствии 0,01 M раствора PhNO<sub>2</sub> практически такое же, как и в чистой серной кислоте. С другой стороны, сравнительно большая вязкость серной кислоты обуславливает большее время замедления электронов, если механизм их замедления «коллективный», а следовательно, и большую величину их начального пространственного распределения. В самом деле, в полярных жидкостях время замедления электронов в значительной мере определяется потерями энергии на переориентацию дипольных молекул. Скорость этих потерь энергии обратно пропорциональна времени дипольной релаксации (8), которое, в свою очередь, пропорционально вязкости жидкости (9). Существенно большее время замедления в серной кислоте по сравнению с другими упоминавшимися жидкостями обуславливает большее значение  $V_0$  и тем самым, как видно из (1), большую ингибирующую способность введенного акцептора электронов. Нитробензол — довольно хороший акцептор негидратированного электрона ( $k_{e-PhNO_2} \sim 10^{-2} M^{-1} \text{сек}^{-1}$ ) — естественно является ингибитором образования позитрония в серной кислоте. Добавка 0,01 M PhNO<sub>2</sub> уменьшает вероятность образования позитрония примерно в три раза. Уменьшение же ингибирующего действия в воде, бензоле и спиртах связано с их относительно меньшей вязкостью.

Поскольку время жизни позитрония в различных жидкостях сравнительно близко —  $(2-3) \cdot 10^{-9}$  сек., то из выражения (2) можно заключить, что вводимые в растворитель вещества (например, нитрометан), характеризующиеся меньшими скоростями реакции с позитронием и электроном, должны выступать скорее как ингибиторы, нежели как тушители позитрония. Дело в том, что уменьшение  $k_{Ps+A}$  сильнее влияет на время жизни позитрония, чем такое же уменьшение константы  $k_{e+A}$  на ингибирование образования позитрония.

В заключение рассмотрим ингибирование образования позитрония, наблюдающееся в смесях ацетон — уксусная кислота (10), в каждом из которых позитроний образуется довольно эффективно.

Данные по радиолизу водно-ацетоновых смесей показывают, что ацетон при молярном отношении ацетон : вода = 1 : 3 образует с водой комплексные соединения, обладающие в отношении продуктов радиолиза большей химической активностью, чем вода и ацетон в отдельности (11). Образование подобного рода соединений можно ожидать и в смеси ацетон : уксусная кислота в соотношении 1 : 1.

Таким образом, рекомбинационная модель образования позитрония с участием несольватированного «сухого» электрона позволяет описать указанные экспериментальные факты.

Рекомбинационный механизм образования позитрония, по-видимому, следует рассматривать как дополнение к механизму Оре. В газовой фазе этот последний механизм является, видимо, резко преобладающим, а в смеси ацетон — уксусная кислота он дает количественное объяснение эффекта ингибирования. Новые эксперименты по изучению действия различных акцепторов в водных растворах послужат дальнейшей проверке развечаемых представлений.

Институт теоретической и  
экспериментальной физики

Поступило  
26 IV 1974

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Гольданский, Физическая химия позитрона и позитрония, «Наука», 1966.  
<sup>2</sup> В. И. Гольданский, В. Г. Фирсов, Усп. хим., т. 40, № 8, 1353 (1971). <sup>3</sup> A. Ore, Univ. Berg. Arb. Naturvit. Rikke, № 9 (1949). <sup>4</sup> O. E. Mogensen, Chem. Phys. Lett., in press.  
<sup>5</sup> Л. Т. Бугаенко, В. М. Бяков, Е. П. Калязин, Симпозиум по радиационной химии водных систем (тез. докл.), «Наука» (1973). <sup>6</sup> V. M. Biakov, Int. J. Radiat. Phys. Chem., v. 6 (1974). <sup>7</sup> V. P. Shantarovich, K. Petersen, V. I. Goldanskii, Chem. Phys. Lett., v. 11, № 4, 464 (1971). <sup>8</sup> H. Fröhlich, R. Platzman, Phys. Rev., v. 92, 1152 (1953).  
<sup>9</sup> П. Дебай, Полярные молекулы, М.—Л., 1931, стр. 143. <sup>10</sup> В. И. Гольданский, О. В. Колдаева, В. П. Шантарович, Хим. высоких энергий, т. 8, № 2 (1974). <sup>11</sup> В. А. Ларин, А. Л. Карасев, Хим. высоких энергий, т. 2, 325 (1968).