

分子介质中的正子素形成几率 与辐射保护效应

张曼维 张志成

(中国科技大学)

摘要 从辐射化学的观点出发,引入辐射保护函数(F)的概念,根据云团反应的竞争机理,建立了“理想二元体系”中正子素形成几率和保护函数之间的关系式;并且,根据此关系,对正庚烷——正穴清除剂(二噁烷,三乙胺,吡咯烷)体系的 I_3 值及对一些阴离子(I^- , Br^- , Cl^- , S^{2-} , SCN^- 和 F^-)水溶液中的 I_3 值随溶质浓度的变化进行了定量地拟合。发现,在正穴清除剂体系中,吡咯烷与其他两者相比,对正庚烷具有较大的辐射保护效应;而对阴离子水溶液体系,阴离子对水的辐射保护效应从大到小的顺序是: I^- , SCN^- , S^{2-} , Br^- , Cl^- , F^- 。实际上, F^- 对水毫无保护作用。

关键词 三重态正子素;正子素形成几率;辐射保护函数;理想二元体系。

前 言

当正电子入射到分子介质后,经过与介质中粒子的非弹性碰撞,迅速失去其动能而变成热化正电子,然后它们与来自介质的电子发生湮灭。其中一部分正电子可以与电子形成称之为“正子素”(Ps)的束缚态,然后湮灭。正子素分为两类:一类是 e^+ 和 e^- 自旋平行的,称为三重态正子素(O-Ps);一类是 e^+ 和 e^- 自旋相反的,称为单态正子素(P-Ps)。在理论上,O-Ps的形成几率是P-Ps的三倍^[1]。

Ps在分子介质中的形成几率可通过正电子寿命谱的测量和2- γ 角关联技术获得。在凝聚的分子介质中,正电子寿命谱的长寿命组分归因于O-Ps的摘除(Pick-off)湮灭,其相对强度 I_3 即为O-Ps的形成几率,是全部正子素的3/4倍。

根据“云团(Spur)反应模型^[2-3]”,在凝聚分子介质中,正子素是在正电子作了最后一次电离碰撞之后,在其径迹末端的云团中, e^+ 和被 e^+ 击出的 e^- 之间结合到一起形成的。



显然,在云团中除了 e^+ 和 e^- 之外,还存在着阳离子(母离子)及其它可能存在的活性粒子。故Ps的形成几率应由反应(1)在云团中对过剩电子的竞争过程中的相对速度所决定。若在云团中的其他竞争过程可表示为:



M^+ 表示母离子, S 表示对电子有亲合力的其他可能存在的粒子(分子,原子,自由基等)。在不考虑过剩电子逃逸的情况下,应有:

$$I_3 = \frac{3}{4} \frac{1}{1 + \alpha} \quad (3)$$

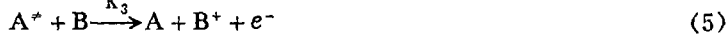
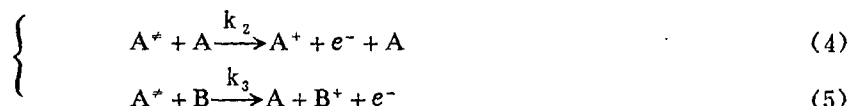
其中 $\alpha = \frac{V_1}{V_0}$, V_0 , V_1 分别表示反应(1)和(2)的速度。对于非极性介质, α 值一般小于 1, 即 I_3 值大于 37.5%, 这说明在非极性介质中, 反应(1)与反应(2)相比, 占有一定的优势。从文献^[4]报道的 I_3 值[四甲基硅烷(TMS), 55%; 新戊烷, 52.5%; 异辛烷, 43.5%; 顺式-丁烯-2, 49%; 苯, 42%; 环己烷, 37%; 正戊烷, 41%; 正己烷, 41%; 正庚烷, 40%; 正十二烷, 38%; 正十四烷, 36%(37.5%^{[5])}; 甲基环己烷, 41%; 十氢萘, 41%; 反式-丁烯-2, 45%], 我们有理由认为, α 值与云团中产生的阳离子的活性(迁移率)密切相关。TMS 和新戊烷的 I_3 值最大(即 α 值最小), 这意味着, 在这两种物质中, 由正电子辐射而引起的阳离子具有较小的迁移率, 故与 e^+ 竞争 e^- 的能力也较小; 对环己烷等物质具有较大的 α 值($\alpha \sim 1$)是毫不奇怪的, 可以断言, 在环己烷中, H^+ 作为中间活性粒子, 在云团中扮演着十分重要的角色。 H^+ 与其他“大尺度”阳离子相比, 具有更大的迁移率, 所以争夺过剩电子的能力也更强。

对于极性介质, P_s 的形成过程不仅要跟电子与阳离子的中和反应相竞争, 还要跟电子的溶剂化反应及清除反应相竞争。这时 α 值表示除 P_s 形成反应之外的所有反应相对于 P_s 形成反应的相对速度, 在一般情况下 $\alpha > 1$ 。但用方程(3)来表示 P_s 形成几率仍然是不成问题的。

在二元体系中, 由于组分之间的互相作用, 使情况变得十分复杂。对于辐化工作者来说, “辐射保护效应”以及由于存在添加剂而引起的正电子云团中的反应机制的变化是应该首先考虑的。

辐射保护效应的表示法

辐射保护效应实质上是由于体系中的传能过程引起的, 可用一系列的竞争过程来描述。以超激态的电离过程为例, 若存在某一添加剂, 则对超激态分子 A^* 就存在着两种环境, 可简单地表示为:



如果反应(4)是产生 A^+ 的唯一途径, 则

$$F_A = \frac{G(A^+)}{G_0(A^+)} = \frac{k_2[A^*][A]}{k_2[A^*][A] + k_3[A^*][B]} = \frac{[A]}{[A] + k_3/k_2[B]} \quad (6)$$

其中 $G(A^+)$, $G_0(A^+)$ 分别为混合体系和纯 A 介质中 A^+ 的产额; F_A 即为在 B 存在时 A 的相对电离产额, 它表征了 B 对 A 辐解的影响。为了方便, 可用体积分数、摩尔分数或电子分数表示各组分的浓度, 若用体积分数(V_A , V_B)表示浓度, 则有:

$$F_A = \frac{V_A}{V_A + \gamma_B V_B} \quad (7)$$

其中 $\gamma_B = k_3/k_2$ 是表征在辐射电离过程中添加剂 B 对介质 A 的辐射保护效率的参数。 $\gamma_B > 1$, 表示 B 对 A 有一定的保护作用; $\gamma_B < 1$, 则表示 B 对 A 有敏化作用。相应地还有:

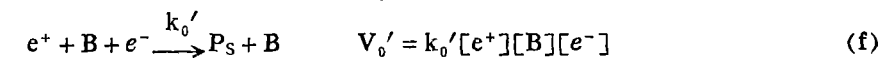
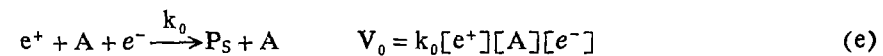
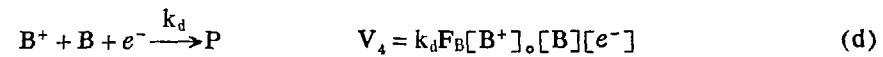
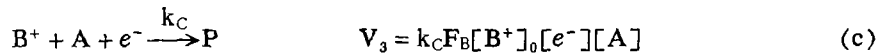
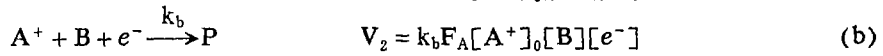
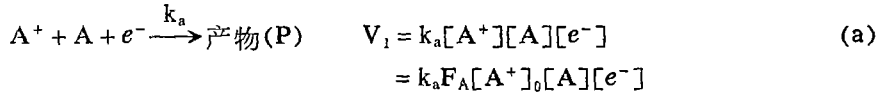
$$F_B = \frac{V_B}{V_B + \gamma_A V_A}$$

显然, 如果发生类似于反应(4)(5)的竞争过程, 则在 A 受到保护的同时, B 却相应地受到敏化。我们称 F_A 和 F_B 分别为 A 和 B 的辐射保护函数。

辐射保护效应对二元体系中 P_s 形成几率的影响

下面将对理想体系的情况进行讨论。所谓理想体系是假设:(1)在组分 B 对 A 有辐射保护作用

的同时,组分A对B有相应的敏化作用,即 $F_A + F_B = 1$, 或 $\gamma_B = 1/\gamma_A$; (2)在形成 P_S 之前,过剩电子逃逸出云团的几率可以忽略;(3)如果在介质A中 P_S 形成反应的速度常数为 k_0 ,在B中为 k_0' ,其比值(k_0'/k_0)恰好等于 γ_B 值。于是,根据以下的竞争反应机理:



可得:

$$I_3 = \frac{3}{4} \frac{V_0 + V_0'}{V_0 + V_0' + V_1 + V_2 + V_3 + V_4}$$

利用以上条件(对理想体系的假设),并整理,即得:

$$I_3 = \frac{3}{4} \frac{1}{1 + \alpha_0 F^2 + KF(1-F) + \beta_0(1-F)^2} \quad (8)$$

其中 α_0, β_0 是两个固定参数,由纯物质的 I_3 值通过(3)式求得(即为(3)式中的 α 值); $K = \frac{k_b[A^+]_0}{k_0'[e^+]_0} + \frac{k_c[B^+]_0}{k_0[e^+]_0}$ 是表示A、B相互作用的参数; $F = F_A$, 为A的辐射保护函数。

实例及讨论

1. 正穴清除剂对正庚烷体系中 I_3 值的影响

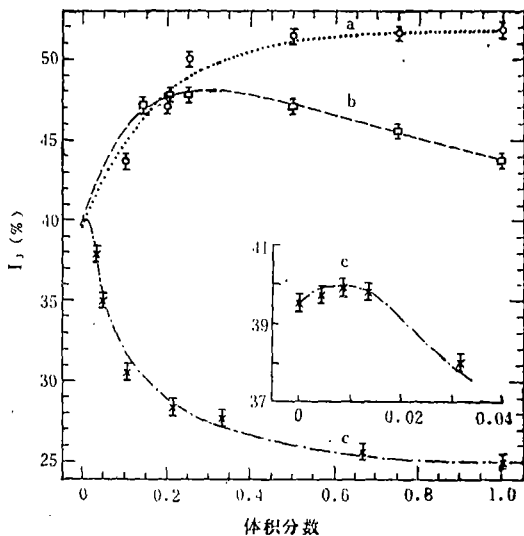
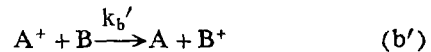


图1 正庚烷/正穴清除剂体系中, I_3 与添加剂体积分数的关系

a) 二噁烷(\circ), b) 三乙胺(\square), c) 吡咯烷(\times)
实验点取自文献[7], 曲线由(8)式拟合而得, 拟合参数列在表1中

图(1)是应用(8)式对实验值进行拟合的情况,符合参数列在表1中。

从表1的数据,可以得出如下信息:根据 γ_B 的大小可知,对正庚烷的辐射保护作用有以下顺序,吡咯烷 \gg 二噁烷 $>$ 三乙胺:表1中的 K 值都小于相应的 $\alpha_0 + \beta_0$,说明体系中相互作用的结果使阳离子—电子复合反应在竞争过程中的相对速率常数变小了。可能的解释是:由于正穴清除剂B的存在,前面描述的反应机理中反应(b)由以下反应所代替。



从而减小了 $A^+ - e^-$ 复合的重要性。由于 B^+ 的活性(迁移率)比 A^+ 的小,所以B的加入使过剩电子与 e^+ 反应形成 P_S 的相对速度增加了。而辐射保护系数 γ_B ,即对应于 k_b'/k_a 。在庚烷/吡咯烷体系中, γ_B 很大,意味着在这个体系中,上面所述的电荷转移过程(反应 b')是特别有

表1 正庚烷/正穴清除剂混合物中影响O—Ps产额(I₃)的参数

正穴清除剂	α_0	β_0	γ_B^*	K
二噁烷	0.90	0.45	3	0.90
三乙胺	0.90	0.71	2.5	0.65
吡咯烷	0.90	2.0	19	1.4

* $F = \frac{V_A}{V_A + \gamma_B V_B}$, 其中 V_A 、 V_B 为体积分数。

效的。显然,反应(b')的有效程度,不完全由物质的电离电位来决定(按照电离电位,二噁烷,9.13 eV;三乙胺,7.5 eV;吡咯烷,8.41 eV;正庚烷,9.9 eV,三乙胺应该最有利于反应(b')的进行),而主要取决于参与电荷转移的两种粒子之间发生共振传能的程度。

2. 水溶液中某些阴离子浓度对 I₃ 的影响

在添加剂浓度低时, F 可用添加剂浓度的简单函数表示:

$$\begin{cases} F = \frac{1}{1 + \gamma_C C} & (\gamma_C \gg 0) \\ F = V_A = 1 - \sigma C & (\gamma_C \approx 0) \end{cases} \quad (9)$$

其中 C 是添加剂的摩尔浓度; $\gamma_C \approx \gamma_B V_B / C$; $\sigma = \frac{M}{1000D}$, M 和 D 分别为添加剂的分子量和密度。把以上关系代入(8)式,可得到:

$$I_3 = \frac{3}{4} \frac{1}{1 + \alpha_0 \left(\frac{1}{1 + \gamma_C C} \right)^2 + K \frac{\gamma_C C}{(1 + \gamma_C C)^2} + \beta \left(\frac{\gamma_C C}{1 + \gamma_C C} \right)^2} \quad (\text{当 } \gamma_C \gg 0 \text{ 时成立}) \quad (10a)$$

$$I_3 = \frac{3}{4} \frac{1}{1 + \alpha_0 + K_C C + \beta' C^2} \quad (\gamma_C \approx 0 \text{ 时成立}) \quad (10b)$$

其中 $K_C = (K - 2\alpha_0)\sigma$; $\beta' = (\alpha_0 - K + \beta_0)\sigma^2$ 。由于 K_C 和 β' 都是复合项,对某些体系它们呈负值也是可能的。另一点要指出的是,由于(10a)式中代入的 F 值是近似的,故式中的 β 值已不是原来意义的 β_0 了。表 2 给出了某些阴离子水溶液中影响 I₃ 的参数值。由(10a)或(10b)拟合的结果和实验结果分别由图 2 (F)和图 2 (A—E)给出。从图形的比较可知,式(10a)或(10b)能对图 2 (A—E)的实验结果作出很好的拟合。

表2 某些阴离子水溶液中影响 I₃ 的参数

溶质(阴离子)	α_0	$\beta(\beta')$	K(Kc)	γ_C	图2—F中的曲线
I ⁻	1.70	1.75	5.9	10	c
By ⁻	1.70	2.20	5.9	7.5	a
Cl ⁻	1.70	2.60	5.6	7.0	b
S ²⁻	1.70	2.00	5.6	8.0	e
SCN ⁻	1.70	1.80	5.0	10	d
F ⁻	1.70	(-0.033)	(0.22)	0	f

比较表 2 的参数值可知, F⁻ 对水没有辐射保护作用($\gamma_C = 0$), 而 I⁻ 和 SCN⁻ 对水的辐射保护作用较大($\gamma_C = 10$); 除 F⁻ 以外的所有这些阴离子有一个类似大小的 K 值, 这意味着由 e⁺ 辐射产生的水分子阳离子通过这些溶质阴离子与电子复合的情况是类似的, 它们都可以提高水中辐解产生的

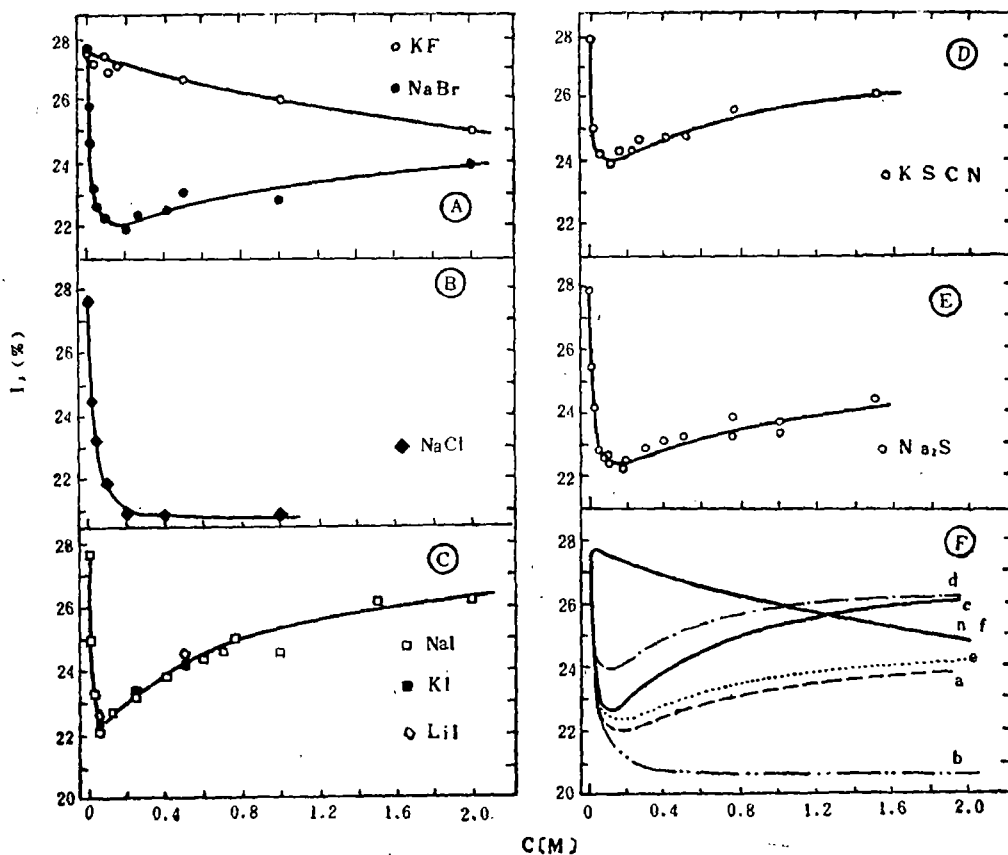
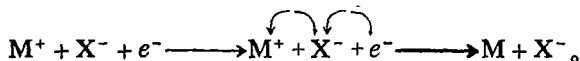


图 2 水溶液中 I_3 值随阴离子浓度 C 的变化

(A) — (E) 为实验值^[8], (F) 为拟合值。通过方程(10a)[或(10b)对 F^- 的水溶液]拟合所用的参数及实验曲线与拟合曲线的对应关系由表 2 给出

阳离子与电子复合反应的速度,从而抑制了 P_s 的形成。这可能是由于电子发生共振转移的结果,即:



其中 X^- 表示溶质阴离子, M^+ 表示辐解产生的阳离子。对 I_3 值随阴离子浓度的变化可以 I^- 的水溶液为例说明: 在 I^- 浓度很低时, 当它对水的辐射保护作用还不很显著的情况下, 由于它的存在加速了阳离子与电子的复合反应, 从而使 P_s 的形成受到抑制, I_3 呈现下降的趋势; 当 I^- 的浓度达到一定水平时, 它对水的辐射保护作用使水辐解产生的阳离子产额 (G_{M^+}) 大大下降, 而且 I^- 本身的辐解产物(可能是 I) 在水中俘获电子的本领并不大(表现为 β 值不大), 从而对 P_s 的形成产生促进作用。当由辐射保护作用引起的对 P_s 形成的促进超过了由于加速阳离子—电子复合反应引起的对 P_s 形成的抑制作用时, I_3 又回升。从而使 I_3 — C 曲线出现极小值。

以上两例, 说明了(8)式基本上是合理的。除此之外, 诸如正烷烃— CS_2 体系, 正烷烃— SF_6 体系等的 I_3 值, 也可以用(8)式得到很好的符合。这充分说明本文引入的简单假定是基本合理的。

结 论

(1) 在凝聚介质中, P_s 的形成几率取决于云团中的竞争过程, 而不取决于 P_s 形成反应的绝

对速度。所以单纯地看电子迁移率对 P_s 形成几率的影响是价值不大的。

(2) 本文引入的辐射保护函数(F)的概念, 虽然是初步的, 但却是十分有效的。在保护函数中包含的参数 γ_B (或 γ_C) 直接反映了添加剂对介质的辐射保护效率。

(3) K值是反映二元体系中物质之间互相作用的另一个重要参数。若 $K = \alpha_0 + \beta_0$, 表明 A^+ 和 B^+ 与 e^- 的复合反应不随体系中组分含量的变化而变化。但实际上这种情况很少。在含正穴清除剂的体系中, $K < \alpha_0 + \beta_0$; 而对另一类体系, 则有 $K > \alpha_0 + \beta_0$ 。

(4) 本文所提出的理论式[(8)式], 与有关文献^[5, 8]所介绍的经验式相比, 最大的特点是引入了辐射保护函数的概念。另外, (8)式具有适用范围较广, 参数意义明确等特点。但必须指出, (8)式是在作了一些简单假设的基础上获得的, 应该说, 它只适用于“理想体系”。对于非理想体系的情况, 我们将另文论述。

参 考 文 献

- [1] A. T. Stewart, L. Roelling eds, *Positron Annihilation*, Academic Press, P. 10, New York, 1967.
- [2] O. E. Mogensen, *J. Chem. Phys.*, 60, 998 (1974).
- [3] S. J. Tao, *Appl. Phys.*, 10, 67 (1976).
- [4] P. Jansen, O. E. Mogensen, *Chem. Phys.*, 25, 75 (1977).
- [5] B. Levay, O. E. Mogensen, *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, 96, 113 (1978).
- [6] J. P. Manion, M. Burton, *J. Phys. Chem.*, 56, 560 (1952).
- [7] P. Jansen, M. Eldrup, O. E. Mogensen, P. Pagsberg, *Chem. Phys.*, 6, 265 (1974).
- [8] G. Duplatre, J. Ch. Abbe, A. G. Maddok, A. Haessler, *Radiat. Phys. Chem.*, 11, 199 (1978).

(1983年3月28日收到)

EFFECT OF RADIATION PROTECTION ON THE PROBABILITY OF POSITRONIUM FORMATION IN MOLECULAR SUBSTANCES

Zhang Manwei Zhang Zhicheng

(Univ. Sci. Techn. China, Hefei)

ABSTRACT The probability of positronium (P_s) formation in molecular substances is investigated from the viewpoint of radiation chemistry. A new conception so called as “radiation protective function” (F) is proposed. A correlative equation with both the probability of P_s -formation (I_3) and radiation protective function was derived in “ideal binary systems” according to the competitive reaction mechanism in the spur:

$$I_3 = \frac{3}{4} \frac{1}{1 + \alpha_0 F^2 + KF(1 - F) + \beta_0(1 - F)^2}$$

where α_0 , β_0 are the parameters indicating the relative rate of competitive reactions between e^- and A^+ or B^+ with e^- in the spur, $K = \alpha_0 + \beta_0$. Furthermore, on the authority of this correlative equation, it is made a quantitative fittings with the I_3 values for systems of n-heptane-positive hole scavenger (dioxane, trimethylamine, pyrrolidine) and for aqueous solutions of some anions (I^- , Br^- , Cl^- , S^{2-} , SCN^- and F^-). It is found that in systems containing positive hole scavenger pyrrolidine possesses a larger radiation protection comparing with dioxane and trimethylamine to n-heptane, and that for anion aqueous solutions the order of radiation protection of the anions to water is $I^- > SCN^- > S^{2-} > Br^- > Cl^- > F^-$. In fact, F^- have nothing of the protection for water.

KEY WORDS Ortho-positronium; Probability of positronium formation; Radiation protective function; Ideal binary system,