

研究论文与 科研成果报告

正子素形成几率与云团反应机理

张曼维 张志成

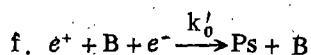
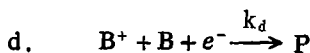
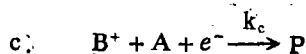
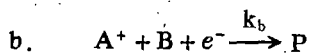
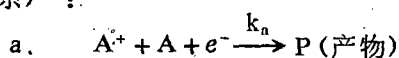
(中国科技大学)

摘要 本文对 e^+ 云团中反应的机制及其对正子素形成几率的影响作了进一步的研究。提出了激发分子也有可能对 P_s 形成作出贡献的观点, 并提供了描述三重态正子素($O-P_s$)形成几率(I_3)并能反映激发能转移方向的理论近似式。通过对含弱电子清除剂的二元分子介质中 I_3 值的分析, 提出了“共振复合反应”机理。在此基础上解释了弱电子清除作为添加剂对分子介质中 I_3 值的影响。

关键词 三重态正子素; 正子素形成几率; 云团竞争反应; 共振复合反应; 弱电子清除剂。

前言

根据“云团反应模型”^[1-2], 正子素(P_s)是正电子在其径迹末端作了最后一次电离碰撞之后, 与被击出的负电子互相结合形成的。考虑到云团反应的过程是竞争过程, 可设想影响 P_s 形成的云团反应过程如下(二元体系)^[3]:



根据这个竞争机理, 又考虑到辐射保护效应的影响, 我们很容易推导出:

$$I_3 = \frac{3}{4} \frac{1}{1 + \alpha_0 FF' + K_1 F(1 - F') + K_2 (1 - F)F' + \beta_0 (1 - F)(1 - F')} \quad (1)$$

其中 I_3 是二元体系中三重态正子素($O-P_s$)的形成几率; $F = \frac{V_A}{V_A + r_B V_B}$, r_B 是表征组分 B 对组分 A 辐射保护效率的参数; V_A 和 V_B 为 A 和 B 的体积分数, $F' = \frac{V_A}{V_A + g V_B}$, $g = \frac{k'_o}{k_o}$; α_0 和 β_0 是两个固定参数

由 $I_3^A = \frac{3}{4} \frac{1}{1 + \alpha_0}$ 和 $I_3^B = \frac{3}{4} \frac{1}{1 + \beta_0}$ 求出, I_3^A 和 I_3^B 分别是纯 A 和 B 中 $O-P_s$ 的形成几率;

$K_1 = \frac{k_b[A^+]_0}{k_o[e^+]_0}$, $K_2 = \frac{k_o[B^+]_0}{k_o[e^+]_0}$, $[A^+]$ 和 $[B^+]$ 分别是纯 A 和 B 中, 在 e^+ 作用下, 在 e^+ 云团里

A^+ 和 B^+ 的浓度。若 $g = \gamma_B$, 则(1)式可简化为:

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

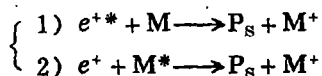
在文献[3]中, 我们仅对最简单的情况, 即能用式(2)描述的情况作了讨论。

显然, 上面所列的云团过程是过分简单的, 所以由此而导出的式(2)和式(1)也不是无瑕可击的。首先, 在这个竞争反应机制中, 只承认了形成 P_s 的一条途径, 即 e^+ 与过剩电子 e^- 结合而形成 P_s (这是云团模型的核心), 没有考虑其它能形成 P_s 的途径。第二, 在这个机制中, 没有考虑云团中可能产生的其它活性粒子(如自由基)对过剩电子的争夺以及由此而引起的对 P_s 形成几率的影响。

本文不准备对第二个问题进行研究, 而是从回答第一个问题开始, 对云团反应的机理作进一步的探讨。

激发分子对 P_s 形成几率的影响

除了慢化正电子 e^+ 与过剩电子 e^- 能结合形成 P_s 之外, 显然还存在以下两条可能的途径:



第一条途径已由 Oregap 模型^[11]指出, 其中 e^{+*} 为在一定能量范围中的正电子。而第二条途径还没有引起人们的注意。如果纯粹从能量的角度来考虑, 这两条途径都是可能的。但是, 如果从 e^{+*} 和 M^* 的寿命考虑, 在凝聚介质中, 第一条途径一般不为人们所接受, 而第二条途径存在的可能性却是不能排除的。但是, 要对激发态分子的影响作出定量的描述并不是一件容易的事。幸好, M^* 对 P_s 形成的影响只是一个次要因素, 因此考虑 M^* 对 P_s 形成的贡献时, 我们只要把 M^* 对作为近似表述 P_s 形成几率的增量考虑进去, 即对(1)式进行如下的修正就可以了:

$$I_3 = \frac{3}{4} \frac{\delta V_A + V_B}{1 + \alpha_0' FF' + K_1 F(1-F') + K_2(1-F)F' + \beta_0(1-F)(1-F')} \quad (3)$$

其中 $\alpha_0' = (\delta - 1) + \delta \alpha_0$, δ 是表征激发能转移方向的参数, 例如 $\delta > 1$ 表示激发能由 B 转移到 A。与式(2)对应, 我们有:

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

当 $\delta = 1$ 时, 方程(3)、(4)则回复为方程(1)、(2)。

通过式(3)和式(4), 各种弱电子清除剂对不同溶剂中 P_s 产率的影响可以得到解释。

弱电子清除剂的影响

1. CS_2 对非极性溶剂中 P_s 形成几率的影响。

表(1)列出了几种 CS_2 体系用(4)和(或)式(3)对 CS_2/C_6H_6 进行拟合的拟合参数。图 1 显示了对实验点拟合的结果。

从表 1 的数据, 有三条信息可以得到: (1) r_B 值 (g 值) 的顺序是: n -十四烷 $>$ 环己烷 $>$ 正己烷 $\approx$ 新成烷 $>$ 异辛烷 $\gg$ TMS, 它表明 CS_2 在烷烃中具有较大的辐射保护作用, 而在 TMS 中 CS_2

表 1 CS₂ 混合物中影响 I₃ 的参数

体系(B/A)	α_0	$r_B(g)$	K(K ₁ -对方程)	K ₂	δ	β_0
CS ₂ /n-C ₁₄ H ₃₀	1.08	38	6.5	—	0.95	0.65
CS ₂ /c-C ₆ H ₁₂	1.0	27	5.4	—	1.0	0.65
CS ₂ /n-C ₆ H ₁₄	0.79	19	3.5	—	0.95	0.65
CS ₂ /iso-C ₈ H ₁₈	0.72	15	3.6	—	1.2	0.65
CS ₂ /neo-C ₅ H ₁₂	0.44	20	2.4	—	1.2	0.65
CS ₂ /TMS(四甲基硅烷)	0.36	0.5	1.08	—	1.2	0.65
CS ₂ /苯	0.74	0.3(10)	(1.28)	0	1.4	0.65

式(4)和式(3)中的 α_0' 值由 $\alpha_0' = (\delta - 1) + \delta\alpha_0$ 求得

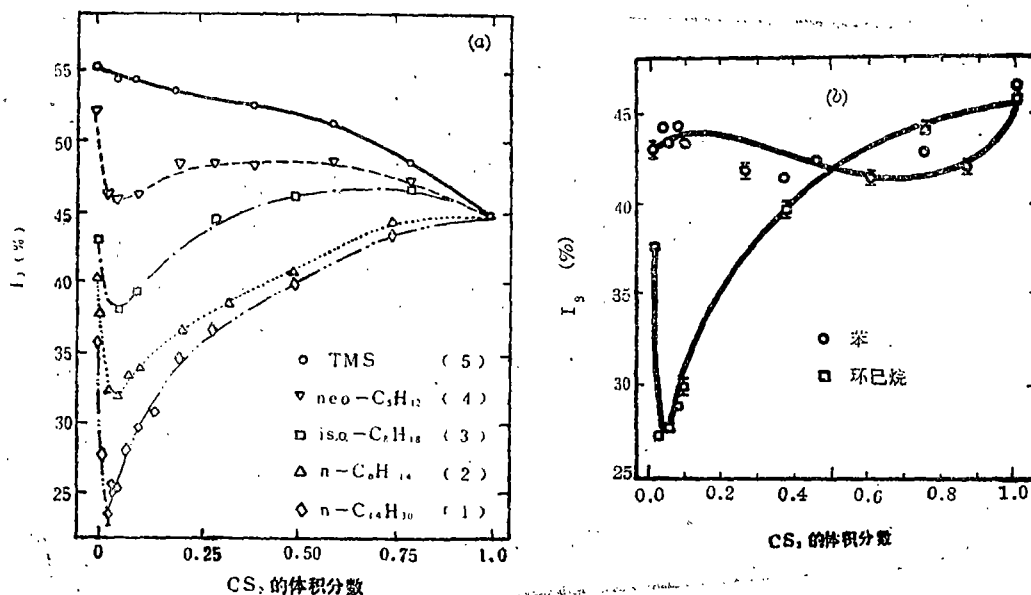
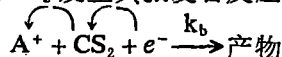


图 1 含 CS₂ 二元体系中长寿命组分的强度 I₃(即 O-P_s 形成几率)与 CS₂ 体积分数之间的关系
实验数据引自文献[4](图 A)和文献[5](图 B)曲线为用方程(4), 对 CS₂/苯用方程(3)拟合的结果

却显示出一定的敏化作用; ② 除了苯和 TMS 之外, 其余体系的 K 值都要比 $\alpha_0 + \beta_0$ 大得多, 这表明在这些混合物中, CS₂ 能引起母离子 $-e^-$ 中和反应相对于 P_s 形成反应的相对速度的提高, 我们把它归结为母离子与电子通过 CS₂ 发生共振复合反应的结果:



$k_b[A^+] > k_0'[e^-]$, 所以引起一个较大的 K 值; 3) 对 CS₂/异辛烷, CS₂/新戊烷, CS₂/TMS 和 CS₂/苯体系, $\delta > 1$, 这意味着激发能从 CS₂ 向那些溶剂分子转移, CS₂ 的加入, 可以导致溶剂中激发分子产额的提高, 从而也不同程度地影响了 P_s 形成的几率。对于图 1 中的 I₃-V_E 曲线, 以 CS₂/环己烷为例, 可作如下解释: 有两个主要因素控制着 I₃ 的变化, 它们是云团过程中的 P_s 形成反应的相对速度常数和 CS₂ 对环己烷的辐射保护作用。在 CS₂ 浓度很小时, 随着 CS₂ 浓度的增加, 尽管 P_s 形成反应的绝对速度常数是会增加的, 但相对于 $M^+ - e^-$ 的复合反应来, 其相对的速率常数却是减少了, 从而抑制了 P_s 的形成反应, 使 I₃ 值下降; 而当 CS₂ 浓度足够高时, 由于 CS₂ 对烃的辐射保护作用, 使活性阳离子的产额大大下降, 从而减少了对 P_s 形成的抑制, 又使 I₃ 值回升。

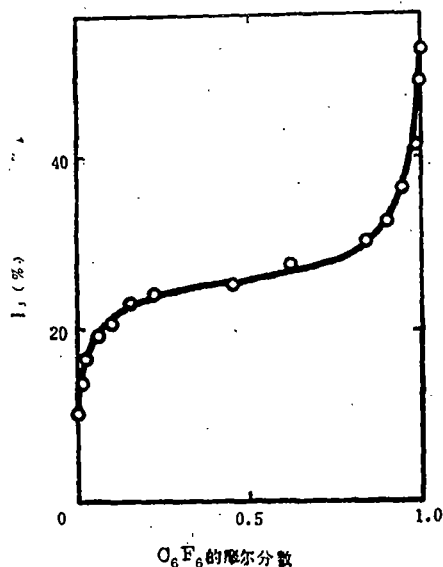


图2 C_6F_6/C_6H_5Cl 体系中 I_3 与 C_6F_6 摩尔分数之间的关系。

实验点摘自文献^[6], 曲线是用方程(3)拟合的结果。

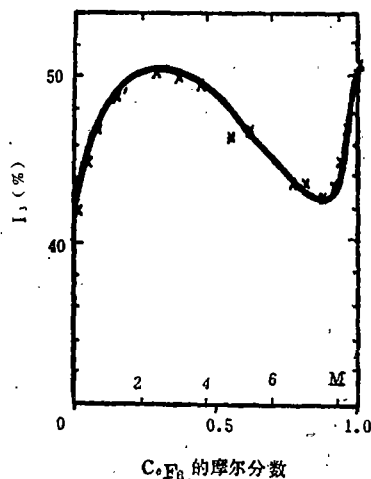


图3 在 $C_6F_6/n-C_6H_{14}$ 中, I_3 与 C_6F_6 体积分数之间的关系

实验点引自文献^[5], 曲线是用方程(3)拟合的结果。

表2 在 C_6F_6/C_6H_5Cl 和 $C_6F_6/n-C_6H_{14}$ 中与 O-Ps 产额(I_3)相关的参数

体系(B/A)	a_0	β_0	$\gamma_B(\gamma_R)'$	$g(g)'$	K_1	K_2	δ
$C_6F_6/C_6H_5Cl^*$	6.5	0.44	(0.07)	(60)	1.9	0	1
$C_6F_6/n-C_6H_{14}$	0.79	0.44	0.1	6	1.35	0	2.2

* 为了方便, 对 C_6F_6/C_6H_5Cl 用方程(3)拟合时, 用摩尔浓度进行计算(即 $F = \frac{x_A}{x_A + \gamma_B' x_B}$, $F' = \frac{x_A}{x_A + g x_B}$)

2. C_6F_6 对分子液体中 P_s 产额的影响

作为两个典型的例子, 我们研究了 C_6F_6/C_6H_5Cl 和 $C_6F_6/n-C_6H_{14}$ 体系。图2和图3显示了用方程(3)对实验值拟合的情况, 拟合参数列于表2。

从表2所给出的参数, 我们可以知道:

① P_s 形成反应的速度常数在 C_6F_6 中要比在 C_6H_5Cl 中和正己烷中的大($g>1$); ② C_6F_6 对 C_6H_5Cl 和 C_6H_{14} 显示一个辐射敏化作用($\gamma_B<1$); 3) 在 $C_6F_6/n-C_6H_{14}$ 体系存在着 $C_6F_6^*$ 的如下猝灭过程($\delta>1$):



而 $C_6F_6^*$ 本来是可以对 P_s 形成作出重要贡献的; 4) $K_2=0$ 意味着由 C_6F_6 产生的阳离子在介质A中与 e^+ 争夺过剩电子的能力是很小的和可以忽略的; 5) 用 $C_6F_6/n-C_6H_{14}$ 与 $CS_2/n-C_6H_{14}$ 比较, 前者的K值(K_1+K_2)是小的, 这可能意味着存在一个电荷转移的过程:



这种行为是与正穴清除剂的作用类似的。现在让我们对图(3)中的曲线作出解释: 当 C_6F_6 加入正己烷时, 由于 $g>1$ 和电荷转移(方程(6)), 使 P_s 形成反应的相对速度常数迅速上升, 使 I_3 上升; 而另一方面, 当正己烷加到 C_6F_6 时, 由于 $C_6F_6^*$ 受到 C_6H_{14} 的迅速猝灭而使 $C_6F_6^*$ 对 P_s 形成的贡献大大减小, 使 I_3 迅速下降, 从而导致了图(3)所示的变化。在其他一些 C_6F_6 /烃体系中, I_3 曲线

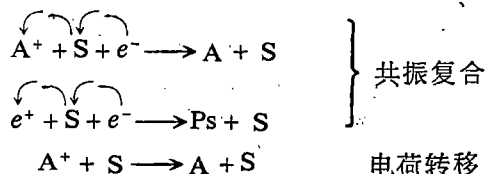
是与 C_6F_6 /正己烷情况类似的。

讨 论

本文也和我们的前一篇文章一样,强调了云团反应中 P_s 形成反应的相对速率是决定 P_s 产额的关键。这意味着 I_3 不仅依赖于过剩电子的活性(即过剩电子的功函 V_0),还与云团中产生的阳离子的种类有关。例如在 CS_2 /n- C_6H_{14} 体系中,虽然 CS_2 的加入会导致 P_s 形成反应的加速($g>1$),但 CS_2 的加入更加速了母离子与电子的复合,结果反而使 I_3 下降了。如果我们对弱电子清除剂的影响作一个综合的考虑,以弱清除剂/ C_6H_{14} 为例,可以发现 g 值的顺序是: $g(CS_2/C_6H_{14})>g(C_6F_6/C_6H_{14})>g(C_6H_6/C_6H_{14})$, K 值也有同样的次序(见表3)。我们把这种情况归因于“共振复合”和电荷转移反应共同影响的结果。

表3 几种弱电子清除剂/ C_6H_{14} 体系的拟合参数(通方程过(3))

体系(B/A)	α_0	r_B	g	K_1	K_2	δ	β_0
C_6H_6/C_6H_{14}	0.79	5	5	0.65	0	1	0.74
C_6F_6/C_6H_{14}	0.79	0.1	6	1.35	0	2.2	0.44
CS_2/C_6H_{14}	0.79	19	19	3.5	0	0.95	0.65



首先对“共振复合”作一个简单解释:由气相的实验数据表明,电子捕获的过程是共振的过程,在一定的电子能量下,捕获的截面达到极大值^[7]。共振峰的位置依赖于物质的电子亲合势,电子亲合势越高,电子的共振位就越低。对于具有正的电子亲合势的物质,电子捕获的共振值在($\sim KT$)

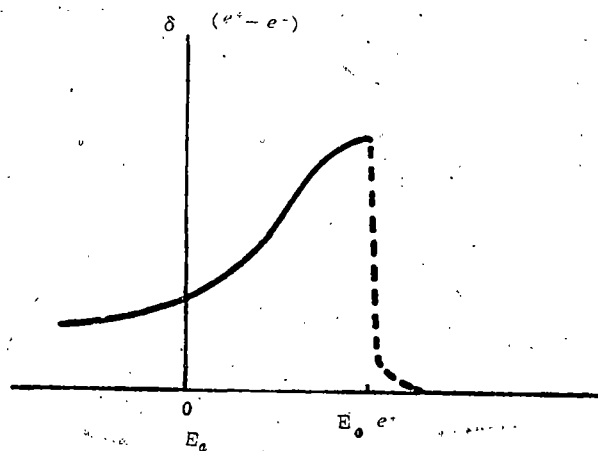


图4 e^+-e^- 发生“共振复合”反应的截面与介质分子电子亲合势的关系(示意图)

$E_a > E_0(e^+)$ 时, e^+-e^- “共振复合”是禁阻的,这对应于强电子清除剂的情况。

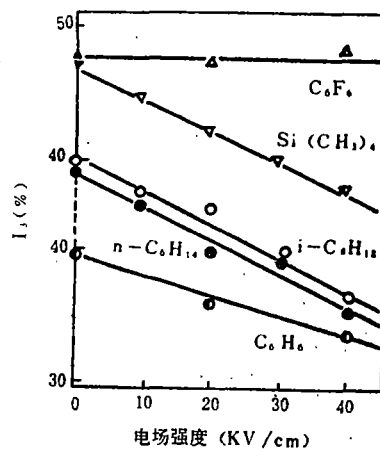


图5 电场强度对 $O-P_s$ 形成几率的影响^[6]

左右,在此情况下,电子共振捕获的几率可以是相当大的,而在另一方面,对具有负的电子亲合势的物质分子(如苯, $E_a \sim -1.2 \text{ eV}$),其电子捕获的共振峰的位置对应着一个高的电子能量,(如苯, $\sim 1.6 \text{ eV}$),在此情况下只有一小部分电子可被共振捕获。电子的共振捕获是发生共振复合反应的必要条件,但不是充分条件。还必须要电子进一步转移,才能最后达到共振复合,而发生电子共振转给 A^+ (式 e^+)的过程,显然与共振捕获的位阱深度有关。若以 σ 表示共振复合的总截面,以 σ_1 表示电子共振转移的截面, P 表示电子共振捕获的几率,则我们有:

$$\sigma = \sigma_1 \cdot P$$

按照电子清除剂 E_a 的顺序(强清除剂, $> 2 \text{ eV}$; $\text{SF}_6 \sim 1.43 \text{ eV}^{[8]}$; $\text{CS}_2, \sim 0.98 \text{ eV}^{[4]}$; C_6F_6 和 萘, $0.2 \sim 0.7 \text{ eV}^{[9]}$; $\text{C}_6\text{H}_6 \sim -1.2 \text{ eV}^{[10]}$),可以知道: $P(\text{强清除剂}) > P(\text{SF}_6) > P(\text{CS}_2) > P(\text{C}_6\text{F}_6 \text{ 和 萘}) > P(\text{C}_6\text{H}_6)$ 。所有的弱电子清除剂($E_a < 1.5 \text{ eV}$),在 e^+ 存在的情况下,电子发生共振转移都是可能的,有一个类似的 σ_1 值,故 σ 的次序(对弱电子清除剂而言)主要由 P 的大小决定,这一点可以定性地解释表 3 中 g 值的顺序。所以我们可以说 g 值的大小与弱电子清除剂的 E_a 有着基本一致的顺序。但对强电子清除剂,由于 E_a 大,共振捕获后的电子处在很深的位阱中,使共振转移的过程不能发生,这一点可由 $\text{C}_6\text{F}_6/\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 的 g 值(表 2)看出; $g = 60$ 意味着在 C_6F_6 中 Ps 形成反应的速度常数是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 中的 60 倍。图 4 示意了 e^+ 和 e^- 通过“共振复合”形成 Ps 的截面与 E_a 的关系。

K_1 值显示了在 B 介质中 $A^+ - e^-$ 复合对 Ps 形成的相对速度。活性阳离子也象 e^+ 一样,可以通过弱电子清除剂分子与 e^- 发生“共振复合”,如果 $A^+ - e^-$ 和 $e^+ - e^-$ 都能发生共振复合,那末前者由于数量上的优势(即 $[A^+] > [e^+]$),往往会对 Ps 形成几率产生明显的抑制作用,表现为有一个大的 K_1 值,这就是 CS_2 混合物所表现的情况,但应该指出,由有机化合物中产生的阳离子往往具有比 e^+ 更大的电子亲合势,它不仅能象 e^+ 一样通过弱清除剂分子与 e^- 发生共振复合,还可以从一些具有较低电离势的介质分子上摘除电子(即发生电荷转移反应)。所以 K_1 值是与添加剂的电离势密切相关的。表(3)所列 K_1 值的次序恰好与添加剂电离势的大小一致($\text{CS}_2, 10.08 \text{ eV}$; $\text{C}_6\text{F}_6, 9.97 \text{ eV}$; $\text{C}_6\text{H}_6, 9.24 \text{ eV}^{[8]}$)。

一个“共振复合反应”的直观证据是电场对 Ps 产额的影响。可以预言,在 C_6F_6 和 CS_2 等体系中,由于 Ps 的形成是以“共振复合”的方式进行的,故 I_3 值将基本不受电场的影响;而对 C_6H_6 体系,由于它的负电子亲合势,只可能有一部分热电子能参与与 e^+ 的“共振复合”,故将受到电场的影响,但影响较小。图(5)的情况完全证实了这一点。

最后,应该指出对一些体系,激发分子对 Ps 形成的贡献是不可忽视的。方程(3)和方程(4)中,只有 δ 反映了这种贡献。显然这还是过分简单化的,所以,关于激发分子对 Ps 形成的进一步研究是需要的。

参 考 文 献

- [1] O. E. Mogensen, *J. Chem. Phys.*, 60, 998(1974).
- [2] S. J. Tao, *Appl. Phys.*, 10, 67(1976).
- [3] 张曼维,张志成,分子介质中正子素形成几率与辐射保护效应,辐射研究与辐射工艺学报,2(2),23(1984).
- [4] P. Jansen, O. E. Mogensen, *Chem. Phys.*, 25, 75(1977).
- [5] B. Levay and O. E. Mogensen, *Chem. Phys.*, 53, 131(1980).
- [6] Yu. N. Molin and O. A. Anisimov, "Positronium and Muonium Chemistry", p. 179, H. J. Ache, Editor, (Am. Chem. Soc., Washington, 1979).
- [7] W. T. Naff and C. D. Cooper, *J. Chem. Phys.*, 49, 2784(1968).
- [8] Cleveland, Ohio, CRC, 1978. Handbook of Chemistry and Physics, 58 th edition,

- [9] B. Levay, O. E. Mogensen and M. Eldrup, Proc. 5 th Intern. Conf Positron Annihilation, p. 595~612, Japan. 1979.
- [10] Y. Ito and Y. Tabata, *Radiat. Phys. Chem.*, 15, 329(1980).
- [11] S. J. Tao and J. H. Green, *J. Chem. Soc(A)*, 408(1968).

(1983 年 3 月 29 日收到)

THE CORRELATION OF THE PROBABILITY OF POSITRONIUM FORMATION WITH THE REACTION MECHANISM IN THE SPUR

Zhang Manwei Zhang Zhicheng
(Univ Sci. Techn. China, Hefei)

ABSTRACT Under examination of the probability of ortho-positronium formation(I_3) in some binary systems containing CS_2 or C_6F_6 , it is found that the competitive reaction mechanism in spur may be changed as a result of additives. The additive CS_2 can increase the relative rate of recombination reaction of active cation-electron in competitive process, and the reaction rate constant of Ps formation in C_6F_6 is much larger than that in C_6H_5Cl (by a factor of 60). A "resonant recombination reaction" mechanism possibly occurred in the spur is advanced, and a potential relativity schematic drawing deciding whether the resonant recombination reaction can occur or not is proposed. Consequently, an eloquent and direct proof of "resonant recombination reaction" mechanism is given.

KEY WORDS Ortho-positronium; Probability of positronium formation; Competitive reactions in the spur; Resonant recombination reaction; Weak electron scavenger.