

二元体系中激发分子反应对 正子素(Ps)形成的影响

张志成 张曼维

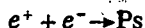
(中国科学技术大学)

摘要 本文讨论了 e^+ 云团中激发分子反应对Ps形成几率的影响,认为:(1)除了云团中的过剩电子之外,某些激发分子也可以对Ps的形成作出贡献;(2)激发分子与添加剂的反应也能影响Ps形成的几率,并且不同类型的反应(激发分子的猝灭或激发分子与添加剂分子之间发生电子转移)对Ps形成几率的影响也截然不同。根据云团反应的竞争机理,提出了Ps形成几率(三重态正子素O-Ps的几率 I_3)与添加剂浓度之间的一般关系式(近似式),并用所得的关系式对一些典型的有机液体与 CS_2 , SF_6 , C_2H_5Br , CCl_4 等添加剂组成的混合体系进行了理论拟合,通过对拟合参数的分析,对一些“疑难问题”作出了明确的解释。并把添加剂的电子亲合势和激发分子的电离势等有机地联系了起来。

关键词 云团竞争反应; 激发分子; 正子素形成几率; 激发分子电离势(I_M^*); 电子亲合势。

前 言

我们已就二元体系中正子素(Ps)的形成几率及其影响因素作了一些探讨^[1~2],认为在凝集分子介质中Ps的形成主要遵循“云团反应模型”^[3~4],即Ps主要是由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而成的,即



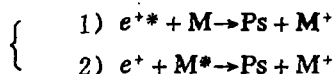
我们根据云团中可能发生的竞争反应机理,提出了适用于理想化体系的理论式^[1]:

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

其中 $F = \frac{V_A}{V_A + \gamma_B V_B}$, γ_B 是表征组分B对组分A辐射保护效率的参数, V_A 、 V_B 分别为A和B的体积分(若添加剂浓度不大,则有 $F = \frac{1}{1 + \gamma_C C}$, 其中C是添加剂B的摩尔浓度, γ_C 是对应于 γ_B 的参数); K是表示A和B互相作用的参数; α_0 和 β_0 是两个由纯物质属性决定的固定参数,分别由 $I_3^A = \frac{3}{4} \frac{1}{1 + \alpha_0}$ 和 $I_3^B = \frac{3}{4} \frac{1}{1 + \beta_0}$ 求出, I_3^A 和 I_3^B 分别为纯A和纯B中O-Ps的形成几率; I_3 即为混合体系的三重态正子素(O-Ps)的形成几率。这儿所指的理想体系要求:(1)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;(2)在形成Ps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Ps形成的速度常数为 k_0 ,在B中的为 K_0' ,其比值(k_0'/k_0)恰好等于 γ_B 值。另外,关于理想体系的讨论没有牵涉到激发分子的影响。关于(1)式的应用。在文献[1]中已作了一些介绍。对于激发分子的影响,文献[2]中也已提出。本文旨在对激发分子在Ps形成过程中的影响作一比较深入的探讨。

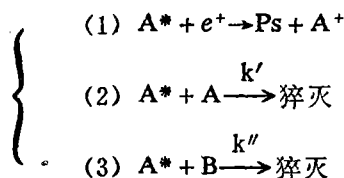
激发分子反应对 Ps 形成的影响

“云团反应模型”并没有注意到激发分子的影响,这是“模型”的一大缺陷。事实上,从能量的观点看,除了慢化正电子 e^+ 与过剩电子 e^- 能结合而形成 Ps 之外,还可能存在以下两条途径:



第一条途径已在“修正的云团模型”^[14]中指出。但是如果从 e^{+*} 和 M^* 的寿命考虑,在凝集介质中,第一条途径不可能对 Ps 的形成作出显著贡献,而第二条途径对 Ps 的贡献却有考虑的必要性。有两种情况是值得特别注意的:芳族化合物的高电子激发态和球形分子的 Rydberg 态,所谓 Rydberg 态,可以认为是一个电子围着一个阳离子旋转的情况,是一种较为特殊的高激发态。但无论是哪一种激发态,我们都以 M^* 表示。

现考虑激发分子反应影响 Ps 形成的方式。为了简便,设介质 A 的激发分子对 Ps 的形成可作出贡献,而 B 不产生影响 Ps 形成的激发态。当 B 加入到 A 中时,对 A^* 的起码的影响就是改变其猝灭的速度,从而影响由激发分子 A^* 所引起的 Ps 形成。这可由以下过程描述:

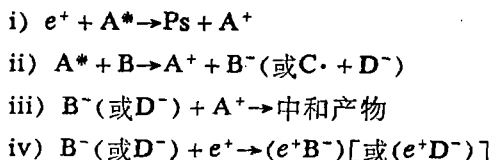


设纯 A 介质的 e^+ 云团中对 Ps 形成[即反应(1)]作出贡献的 A^* 的有效浓度为 $[A^*]_0$,根据(2)(3)两式的竞争机理,可得混合体系中 A^* 的有效浓度为:(所谓 A^* 的有效浓度是指反应(1)反应前夕的瞬间云团中 A^* 的平均浓度)。

$$[A^*] = [A^*]_0 \frac{V_A}{V_A + \gamma'_B V_B} = [A^*]_0 F_* \quad (2)$$

此处, A 和 B 的浓度用它们的体积分数 V_A 和 V_B 表示, $\gamma'_B = \frac{k''}{k'}$, $F_* = \frac{V_A}{V_A + \gamma'_B V_B}$ 不仅在形式上与保护函数 F (见(1)式)相同,其物理意义也类似,可认为是辐射激发过程的保护函数。

若添加剂 B 具有较强的电子亲合势, B 的加入会引起 A^* 与 B 之间的电子转移。在这种情况下,激发分子的反应将对 Ps 形成产生复杂的影响。可设想有下述过程发生:

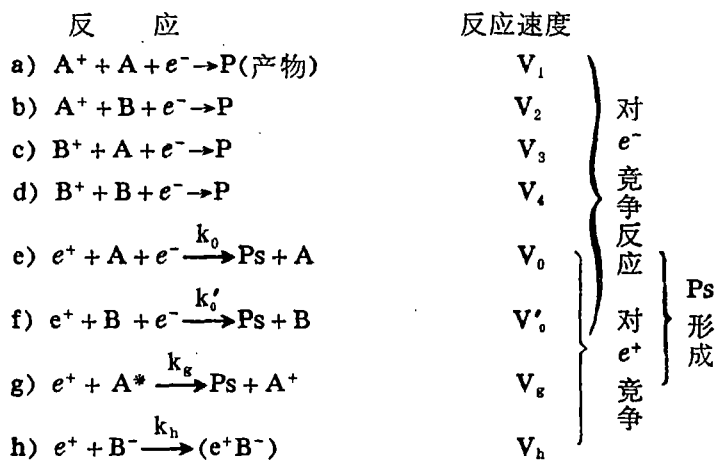


反应(ii)和(iii)可看成是一对可逆反应,则 $[B^-]^2 = K_b [A^*]^* [B]$ (K_b 是“平衡常数”, $[A^*]^*$ 为云团形成初期 A^* 的实际浓度,不能与 $[A^*]$ 混淆),所以 $[B^-] = K' \sqrt{[A^*]^* [B]}$,考虑到体系中的能量再分配等因素,以下关系式似乎更合理一些:

$$[B^-] = K'' \sqrt{F_* (1 - F_*)} \quad (3)$$

综合云团中自由电子和激发分子对 Ps 形成的贡献,云团中影响 Ps 形成的竞争反应可以概括

为以下过程:



根据以上竞争机理, 采用与文献[1]中相同的推导方式得:

$$I_3 = \frac{3}{4} \frac{V_0 + V'_0 + V_g}{V_0 + V'_0 + V_1 + V_2 + V_3 + V_4} \times \frac{V_0 + V'_0 + V_g}{V_0 + V'_0 + V_g + V_h} \quad (4)$$

若不发生B和 A^* 之间的电子转移反应, 则反应(h)就不存在, 于是(4)式中的第二个因子为1, 则

$$I_3 = \frac{3}{4} \frac{1 + \frac{V_g}{V_0 + V'_0}}{1 + \alpha_0 F^2 + KF(1-F) + \beta_0(1-F)^2} \quad (5)$$

与 $(V_0 + V'_0)$ 一样, V_g 也可分为两项, 即 $V_g = k'_g[A^*][A] + k''_g[A^*][B]$ 。若 $k'_g/k''_g = k_0/k'_0$, 又设 $[e^-]$ 为常数, 则 $V_g/(V_0 + V'_0) = \lambda[A^*] = \lambda_0 F_*$, 于是

$$I_3 = \frac{3}{4} \frac{1 + \lambda_0 F_*}{1 + \alpha_0 F^2 + KF(1-F) + \beta_0(1-F)^2} \quad (6)$$

对纯A物质, 即有 $I_3^A = \frac{3}{4} \frac{1 + \lambda_0}{1 + \alpha_0}$, λ_0 是表征纯A物质中激发分子对正子素形成贡献大小的一个量。若 $\gamma_B^1 = 1 \left(F_* = \frac{V_A}{V_A + \gamma_B^1 V_B} \right)$, 即表示B的加入不改变 A^* 的猝灭速度, (6)式可简化为:

$$I_3 = \frac{3}{4} \frac{1 + \lambda_0 V_A}{1 + \alpha_0 F^2 + KF(1-F) + \beta_0(1-F)^2} \quad (7)$$

这就是文献[2]中的方程(4)。

如果 B^* 也能对 Ps 的形成作出贡献, 我们也不难在(6)式的基础上扩充而得下式:

$$I_3 = \frac{3}{4} \frac{1 + \lambda_0^A F_* + \lambda_0^B (1 - F_*)}{1 + \alpha_0 F^2 + KF(1-F) + \beta_0(1-F)^2} \quad (8)$$

但若发生了激发分子与添加剂分子之间的电子转移, 情况就大大复杂化了, 因为(4)式中的第二因子已不再等于1。考虑到 $V_h = k_h[e^+][B^-]$, 用(3)式代入而得:

$$V_h = k\sqrt{F_*(1-F_*)} \quad (9)$$

于是(4)式中的第二因子可用下式表示:

$$\frac{V_0 + V'_0 + V_g}{V_0 + V'_0 + V_g + V_h} = \frac{1}{1 + \sigma\sqrt{F_*(1-F_*)}} \quad (10)$$

把(10)式代入(4)式,并作进一步的近似可得到:

$$I_3 = \frac{3}{4} \frac{1 + \lambda_0 F_0}{1 + \alpha_0 F^2 + KF(1-F) + \beta_0(1-F)^2 + G\sqrt{F_0}(1-F_0)} \quad (11)$$

尽管(11)式是经过非常粗略的近似处理之后得到的,但还是能反映出激发分子反应给 I_3 带来的变化。(11)式中有四个可调参数,它们是 K , γ_B (隐含在 F 中), G 和 γ'_B (隐含在 F_0 中),其中后两者与激发分子反应有关。

用(6)式或(11)式可以对很多二元体系的 I_3 - C 曲线进行理论拟合。(6)式是(11)式的一种特殊形式,只适用于不发生电子转移反应的情况。通过(6)式和(11)式的应用,对正子素化学中碰到的一些疑难问题可给出明确的回答。

问 题 和 回 答

1. CS_2 , SF_6 对非极性溶剂中 Ps 形成几率的影响

由图1和图2实验值的比较发现,在新戊烷和异辛烷中加入 CS_2 和 SF_6 会表现出很不相同的情况。当新戊烷和异辛烷中添加 CS_2 时,它们的 I_3 - C 曲线远在 $CS_2/n-C_6H_{14}$ 的 I_3 - C 曲线之上(见图1);而在添加 SF_6 的情况下,新戊烷和异辛烷体系中的 I_3 值随 SF_6 的增加迅速降到 $SF_6/n-C_7H_{16}$

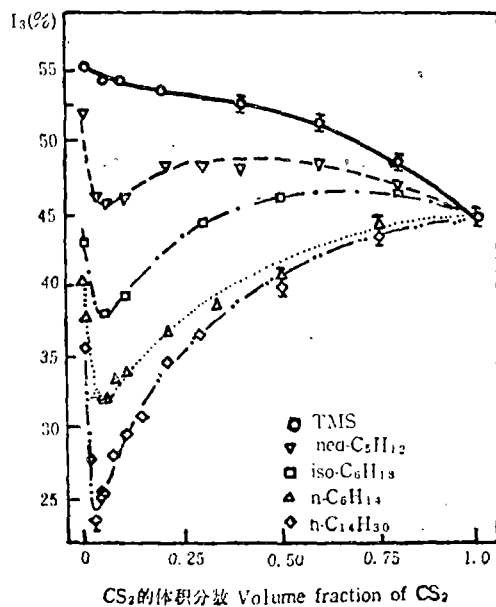


图1 含 CS_2 二元体系中 O-Ps 形成几率(I_3)与 CS_2 体积分数之间的关系

实验数据引自文献[5],曲线为用方程(6)拟合的结果,拟合参数由表1列出。

Fig.1 The intensity of the longlived component (I_3) vs volume fraction of CS_2 in CS_2 containing mixtures of various nonpolar liquids. The experimental data are quoted from ref [5], the fitting curves are calculated via Eq (6) using the parameters shown in table 1.

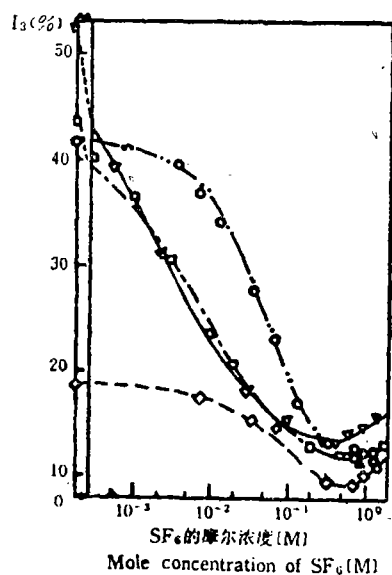


图2 含 SF_6 体系中 O-Ps 形成几率(I_3)与 SF_6 摩尔浓度的关系

数据来自文献[6],曲线为用方程(11)拟合的结果,拟合参数由表2列出。

Fig.2 The polt of intensity of the O-Ps component of lifetime spectrum, I_3 , versus the mole concentration of SF_6 . The experimental data are quoted from ref[6]. The fitting curves are calculated by Eq (11) with parameters shown in table 2.

的 I_3 -C 曲线之下。对这一现象还没有人能作出解释。我们对图 1 和图 2 的实验点分别用方程 (6) 和 (11) 进行了拟合, 拟合的结果由图 1 和图 2 中的曲线表示。拟合参数由表 1 和表 2 列出。

从表 1 和表 2 所列的参数可知: 1) 新戊烷, 异辛烷和四甲基硅烷中激发分子对 Ps 形成具有一定的贡献 ($\lambda_0 \neq 0$), 由激发分子引起的 Ps 占其全部 Ps 的 $1/6 (\lambda_0 = 0.2)$ 到 $1/5 (\lambda_0 = 0.25)$; SF_6 可与新戊烷等的激发分子发生电子转移反应, 而 CS_2 则只能与 A^* 发生一般的猝灭反应, 而且其猝灭反应的速率常数低于纯 A 介质中 A^* 的猝灭反应速率常数 ($\gamma_B' < 1$); 3) 正烷烃中几乎不产生能对 Ps 形成作出贡献的激发态 ($\lambda_0 = 0$)。新戊烷等体系中存在的激发态很可能是 Rydberg 态。这种激发态的电离势很低, 小于 SF_6 的电子亲合势 ($1.68 \text{ eV}^{[7]}$)。

表 1 用(6)式对几种 CS_2 混合物中 I_3 值拟合的参数

Table 1 Summary of parameters related to O-Ps yield (I_3) in some CS_2 -mixtures via Eq(6)

体 系(B/A) System (B/A)	固定参数 Fixed parameter			可调参数 Adjustable parameter		
	α_0	λ_0	β_0	γ_B	K	γ_B'
$CS_2/n-C_{14}H_{30}$	1.08	0	0.67	30	6.6	—
$CS_2/n-C_6H_{14}$	0.83	0	0.67	20	3.9	—
$CS_2/neo-C_5H_{12}$	0.71	0.2	0.67	20	2.4	0.8
$CS_2/iso-C_8H_{18}$	1.04	0.2	0.67	16	3.65	0.8
CS_2/TMS (四甲基硅烷)	0.69	0.25	0.67	12	1.5	0.5

表 2 用(11)式对几种 SF_6 混合物拟合的参数

Table 2 Fitting parameters for I_3 -C curves of some SF_6 mixtures via Eq(11)

体 系(B/A) System (B/A)	固定参数 Fixed parameter			可调参数* Adjustable parameter			
	α_0	λ_0	β_0^{**}	γ_0	K	γ_0'	G
$SF_6/neo-C_5H_{12}$	0.71	0.2	2.0	1.6	8	16	6
$SF_6/iso-C_8H_{18}$	1.04	0.2	2.0	1.2	9.5	7	6
$SF_6/n-C_7H_{16}$	0.8	0	2.0	1.7	18	—	—
$SF_6/n-C_7H_{16} + 0.05 \text{ M}CCl_4$	3.0	0	2.0	1.6	23	—	—

* 为了方便取 $F = \frac{1}{1 + \gamma_0 C}$, $F_* = \frac{1}{1 + \gamma_0' C}$, 其中 C 为 SF_6 的摩尔浓度。

** β_0 是由外推的 SF_6 和 I_3 值求出, 事实上在常压和室温下 SF_6 不是液体。

2. CCl_4 和 C_2H_5Br 对非极性溶剂中 Ps 形成的影响

我们仅选几个代表性的能说明问题的例子进行处理。表 3 列出了用(11)式进行拟合的参数(为了简化问题, 设 $\gamma_0' = \gamma_0$, 即 $F_* = F$)。图 3 给出了与实验值拟合的情况, 可以认为拟合的结果是令人满意的。从表中的参数可知, TMS 体系中, 加入 C_2H_5Br 不能发生电子转移反应 ($G = 0$), 故其 I_3/I_3^* -C 曲线在对应的异辛烷体系的 I_3/I_3^* -C 曲线之上 ($C_2H_5Br/iso-C_8H_{18}$ 体系中 $G \neq 0$, 说明电子转移反应的存在); 而 CCl_4 不仅能与 $iso-C_8H_{18}$ 的激发分子发生电子转移反应, 还能与 TMS 的激发分子发生类似反应, 而且其 G 值大大超过了 $iso-C_8H_{18}$ 体系的 G 值。这一结果告诉我们, $E_{(cc1_4)}$ (CCl_4 的电子亲合势) $> I_{TMS}^*$ (TMS 激发分子的电离势) $> E_{(C_2H_5Br)} > I_{iso-C_8H_{18}}^*$ 。

这就是“ C_2H_5Br/TMS 的 I_3/I_3^0-C 曲线在 $C_2H_5Br/iso-C_8H_{18}$ 的曲线之上, 而在 CCl_4 作添加剂的情况下, 则恰好相反”这一问题的原因所在。对于 $\lambda_0 \approx 0$ 的 $C_{14}H_{30}$ 体系, $G=0$ 是理所当然的。

表 3 用(11)式对几种 CCl_4 和 C_2H_5Br 的混合体系 I_3 值拟合的参数

Table 3 Fitting parameters for I_3-C curves of several binary mixtures of containing C_2H_5Br or CCl_4 via $E_q(11)$.

体系(B/A) System (B/A)	固定参数 Fixed parameter			可调参数 Adjustable parameter		
	a_0	λ_0	β_0	$\gamma_0 (= \gamma_0')$	K	G
C_2H_5Br/TMS	0.69	0.25	13	0.3	7	0
$C_2H_5Br/iso-C_8H_{18}$	1.04	0.20	13	0.7	4	5.5
CCl_4/TMS	0.69	0.25	25	1.4	10	9
$CCl_4/iso-C_8H_{18}$	1.04	0.20	25	2.8	17	4
$CCl_4/n-C_{14}H_{30}$	1.0	0	25	3.0	17	—

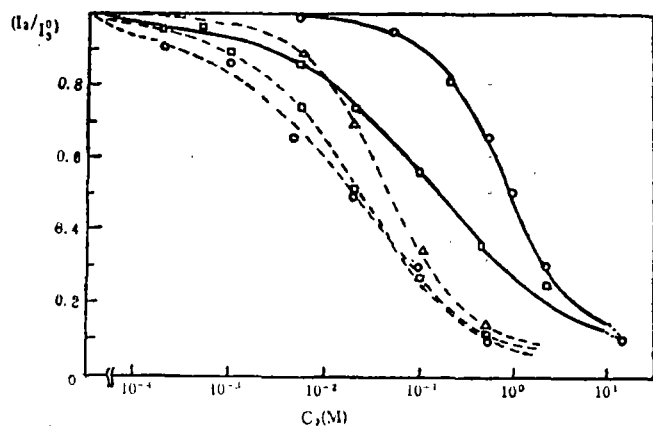


图 3 不同溶剂中 O-Ps 相对强度 (I_3/I_3^0) 与添加剂浓度的关系

符号表示: $\circ$ TMS, $\square$ iso- C_8H_{18} , $\triangle$ $C_{14}H_{30}$, 实线对 C_2H_5Br , 虚线对 CCl_4 , 是用方程 (11) 以表 3 中所列参数拟合的结果。(实验点引自[8])

Fig.3 Relative O-Ps intensities (I_3/I_3^0) as a function of inhibitor concentration in various solvents

Symbols: $\triangle$ $n-C_{14}H_{30}$, $\square$ iso- C_8H_{18} , $\circ$ TMS. Solid curves for C_2H_5Br and dashed ones for CCl_4 are fit to $E_q(11)$ with the parameters shown in table 3. The experimental points are quoted from ref[8].

讨 论

以上我们用例子说明了关系式(11)及其特殊形式(6)式的应用。从分析可知, 体系中有无激发分子的影响存在可看 λ_0 值而知, 激发分子与添加剂之间是否发生电子转移反应可看 G 值的大小。然而要取得这些参数值并非易事, 首先要求实验数据准确而充分。目前正子素化学还处在定性阶段, 很多作者满足于 I_3 的变化趋势, 而并不要求准确。故不同作者所得的数据往往出入很大。这给定量关系的建立带来了麻烦。但有些问题的解决, 并非一定要求定量, 只要能定性判断 G 值是否确实存在即可。例如, 想确定一下某些介质中激发态的电离势和添加剂的电子亲合势的顺序, 从上面讨论的数据就可知道: $E_a(CCl_4) > I_{TMS}^* > E_a(C_2H_5Br) > I_{iso-C_8H_{18}}^* > E_a(CS_2)$, 又知道 $E_a(SF_6) > I_{n-C_{14}H_{30}}^* > I_{iso-C_8H_{18}}^*$, 根据与 $I_{n-C_{14}H_{30}}^*$ 有关的数据又可证明 $E_a(SF_6) > E_a(C_2H_5Br)$ 。已知 $E_a(CCl_4) = 2.12$ eV, $E_a(SF_6) = 1.68$ eV, $E_a(CS_2) = 1.13$ eV^[7]。于是我们有: $E_a(C_2H_5Br) \approx 1.30$ eV (取 1.68 和 1.13 eV 的平均), $I_{iso-C_8H_{18}}^* (1.13 \sim 1.30$ eV), $I_{n-C_{14}H_{30}}^* (1.30 \sim 1.68$ eV), $I_{TMS}^* (1.30 \sim 2.12$ eV) (若有 SF_6/TMS 体系的 I_3 值数据, 就可得到更窄的 I_{TMS}^* 值范围)。这将为正子素化学的应用开辟了一条道

路,即用大量的二元体的 I_0 值,估计出 G 值是否确定存在,然后通过已知的添加剂 E_0 值就可求出激发态的电离势;若能通过光谱等办法测得激发态的电离势,反过来又可确定添加剂的电子亲合势。本文所提出的思想可用于解释大量的非极性溶剂—电子清除剂体系中的 I_0 值变化。

结 论

对以上的分析和讨论,可归纳为几点,(1)在 e^+ 云团中形成的某些高激发态是可以对 Ps 形成作出贡献的;(2)二元体系中激发分子反应可给 Ps 形成几率造成影响,影响的大小与激发分子所参预的反应方式有关,而它的反应方式又取决于它本身的电离势和添加剂的电子亲合势;(3)方程(11)是一个能反映激发分子影响的理论近似式, G 值的大小可用来判断激发分子的反应方式,若 G 很小(小于1或等于0),则可认为不存在激发分子参预的化学反应(只有猝灭过程)。本文仅对主介质中存在激发分子的情况进行分析,对于添加剂中也存在激发分子的情况,我们准备另文讨论。

参 考 文 献

- [1] 张曼维,张志成,辐射研究与辐射工艺学报,2(2),23(1984).
- [2] 张曼维,张志成,辐射研究与辐射工艺学报,2(3),1~7(1984).
- [3] O. E. Mogensen, *J. Chem. Phys.*, 60, 998 (1974).
- [4] S. J. Tao, *Appl. Phys.*, 10, 67 (1976).
- [5] P. Jansen, O. E. Mogesen, *Chem. Phys.*, 25, 75 (1977).
- [6] O. E. Mogensen, *Chem. Phys. Letters*, 65, 511 (1979).
- [7] V. N. Kondratyev ed., *Energies of chemical bond scission, ionization potential and electron affinity* (Nauka, Moscow, 1974).
- [8] B. Lévy, O. E. Mogensen, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 96, 113 (1978).

(1984年12月5日收到)

INFLUENCE OF EXCITED MOLECULE REACTIONS ON THE PROBABILITY OF POSITRONIUM FORMATION IN BINARY MIXTURES

Zhang Zhicheng Zhang Manwei

(Univ. Sci. Techn. China, Hefei)

ABSTRACT An idea about influence of excited molecules on positronium (Ps) formation is proposed, it says: (1) in addition to the excess electrons, some excited molecules created in the spur can also promote the formation of Ps; (2) the excited molecule reaction may exert an influence on the probability of Ps formation by some way depending on the reaction mode (quenching of excited energy or transport of electron from excited molecule to additive). According to the competitive reaction mechanism in the spur, a relationship correlating the probability of O-Ps formation (I_3) with the additive concentration (which is included in F and F_*) is obtained for binary systems (See $E_q(11)$). By this equation, the theoretical fittings are made for some mixtures consisting of a nonpolar substance and an additive such as CS_2 , SF_6 , C_2H_5Br , CCl_4 . From the fitting parameters, some valuable information about the electron affinity of the additive and the ionization potential of the excited molecule are obtained. Furthermore some "knotty problems" in positronium chemistry are satisfactorily interpreted.

KEY WORDS Competitive reaction; Excited molecule reaction; Probability of Ps formation; Ionization potential of the excited molecule; Electron affinity of the additive.