

六氟苯(C_6F_6)体系中氧对正电子素(Ps)寿命的影响

孙 群 关 兵 卢跃列* 张曼维**

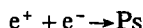
(中国科技大学应化系, 合肥)

摘要 本工作研究了溶解在六氟苯(C_6F_6)中的氧对正电子素(Ps)寿命的影响。分别得到了在 C_6F_6 中三重态正电子素(O-Ps)的原始摘除寿命 $\tau_0^0 = 4.15$ ns, 氧猝灭 O-Ps 的速率常数 $k_{O_2} = 1.8 \times 10^{10}$ ($l\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$), 三重态激发分子 $^3(C_6F_6)^*$ 猝灭 O-Ps 的速率常数 $k_3(C_6F_6)^* = 1.7 \times 10^{10}$ ($l\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$), 以及六氟苯体系中三重态激发分子 $^3(C_6F_6)^*$ 猝灭 O-Ps 的贡献。结果表明: $^3(C_6F_6)^*$ 对 O-Ps 寿命的影响并不很大。

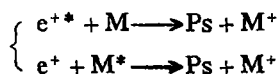
关键词 三重态正电子素, 三重态激发分子, 六氟苯, 摘除猝灭, 顺磁猝灭。

引 言

根据“云团反应”模型^[1,2], 在凝聚的分子介质中, 正电子素(Ps)是在正电子作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:



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



第一条途径已由“能缝模型”^[3]指出, 其中 e^{+*} 为具一定动能范围中的正电子。但若从 e^{+*} 的寿命考虑, 在凝聚介质中, 该途径不可能对 Ps 的形成作出显著贡献。第二条途径存在的可能性已由张曼维等人指出^[4,5]。在芳族化合物的 e^+ 云团中形成的某些高分子激发态是可以对 Ps 的形成作出贡献的。本工作试图从另外一个角度观察在六氟苯中氧对正电子素寿命的影响, 以期得到一些猝灭反应力学的信息。

实 验 部 分

采用进口高纯度六氟苯试剂, 其分子量为 186.06, 比重为 1.61 gcm^{-3} 。约 $3.7 \times 10^3 \text{ Bq}$ 的 $^{22}\text{NaCl}$ 水溶液以 3 mm 左右直径大小的园点沉积在两层 Mylar 薄膜之间, 作为正电子辐射源。样品管长为 70~80 mm, 内径 8 mm 的安瓿。样品管中央插入正电子源, 注入约 1.5 ml 样品溶液, 采用液氮冷冻抽真空, 解冻的方法, 重复两次排除原有的空气, 充以 $0 \sim 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的氧气, 饱和约 3 小时, 扣除六氟苯的饱和蒸汽压, 得不同氧压的体系, 随后在 ORTEC 583 快-快符合装置上测量正电子湮没寿命谱(FWHM = 0.305 ns), 并在 FACOM-140 型计算机上作三组份分析。

* 现在北京市辐照中心工作, ** 通讯联系人。

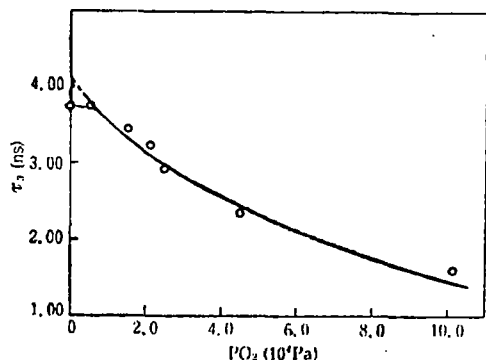


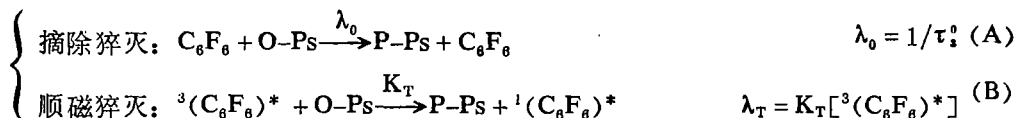
图 1 C₆F₆ 中 O₂ 对 τ₃ 的影响
Fig. 1 Effect of O₂ on τ₃ in C₆F₆

结果与讨论

在温度 $24.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的条件下, 不同氧压的 O-Ps 在六氟苯中的寿命如图 1 所示。结果表明: O-Ps 的寿命 τ₃ 随氧压的增大而小, 在小于 $9.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ 氧压时, 变化比较平缓, 然后变化显著。

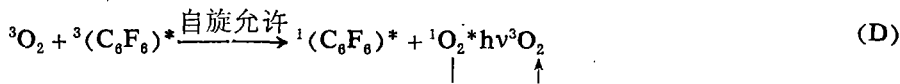
在六氟苯中, 正电子的辐射效应产生自由基 C₆F₆· 和三重态激发分子 $^3(\text{C}_6\text{F}_6)^*$ 。因苯环具有较强的辐射稳定性, 电离产额极少, 故主要产物为 $^3(\text{C}_6\text{F}_6)^*$ 。显然, 体系中基态 C₆F₆ 和三重态激发分子 $^3(\text{C}_6\text{F}_6)^*$ 对 O-Ps 均有猝灭作用, 在云

团中可发生如下反应:



在无氧时, 两者的猝灭结果使 O-Ps 的湮没寿命 $\tau_3 = 3.75 \text{ ns}$ 。

当 C₆F₆ 中通入氧气时, 三重态的氧($^3\text{O}_2$)对 O-Ps 以及 $^3(\text{C}_6\text{F}_6)^*$ 皆有猝灭作用^[6,7]:



在低氧压下, 氧的浓度低于云团中 $^3(\text{C}_6\text{F}_6)^*$ 的浓度, 由于 $^3\text{O}_2$ 对 $^3(\text{C}_6\text{F}_6)^*$ 的作用, 使得云团中顺磁性粒子的浓度并未因氧压的增加而显著增加, 于是出现了图 1 曲线中的平缓阶段。随着氧压的继续增大, 氧的浓度高于云团中 $^3(\text{C}_6\text{F}_6)^*$ 的浓度, 使得 $^3\text{O}_2$ 完全猝灭了 $^3(\text{C}_6\text{F}_6)^*$, 因而体现出 $^3\text{O}_2$ 对 O-Ps 的顺磁猝灭效应, 导致 τ₃ 的急剧下降。

将图 1 的曲线, 按其在高氧压的变化趋势外推到氧压趋于 0 时所得到的值 $\tau_3^0 = 4.15 \text{ ns}$, 可视仅为由摘除湮没决定而未受云团中活性粒子影响的 O-Ps 寿命(介质中 O-Ps 的原始寿命)。以 τ₃ 表示 O-Ps 在六氟苯体系中的寿命, 则由(A)(B)式可得:

$$\begin{aligned} 1/\tau_3 &= \lambda = \lambda_0 + \lambda_T = 1/\tau_3^0 + K_T[^3(\text{C}_6\text{F}_6)^*] \\ K_T &= \frac{\tau_3^0 - \tau_3}{\tau_3 \tau_3^0 [^3(\text{C}_6\text{F}_6)^*]} \end{aligned} \quad (1)$$

由图 1, 以 $9.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ 的氧压为转折点, 由上所述, 在转折点处, $^3\text{O}_2$ 恰好猝灭 $^3(\text{C}_6\text{F}_6)^*$ 完全, 可以认为 $[^3\text{O}_2] = [^3(\text{C}_6\text{F}_6)^*]$, 氧在六氟苯中的溶解度可由亨利定律求得, 25°C 时的亨利常数为 $4.19 \times 10^7 [\text{帕}/\text{摩尔分数}]$ ^[8], 由此可得, 此时 $[^3\text{O}_2] = 1.93 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 则 $[^3(\text{C}_6\text{F}_6)^*] = 1.93 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 由(1)式可得 $K_T[^3(\text{C}_6\text{F}_6)^*] = 1.7 \times 10^{10} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ 。

当氧压为 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, $[^3\text{O}_2] = 2.09 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由(A), (C)式可推导出。

$$K_{\text{O}_2} = \frac{\tau_3^0 - \tau_3}{\tau_3 \tau_3^0 [^3\text{O}_2]} \quad (2)$$

由(2)可求得: $K_{\text{O}_2} = 1.8 \times 10^{10} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$

由(1)式可估算出纯六氟苯体系中三重态激发分子 $^3(\text{C}_6\text{F}_6)^*$ 对猝灭 O-Ps 的贡献:

$$\frac{\lambda_T}{\lambda_0 + \lambda_T} = \frac{K_T[^3(\text{C}_6\text{F}_6)^*]}{1/\tau_0^0 + K_T[^3(\text{C}_6\text{F}_6)^*]} = 0.12$$

可见 $^3(\text{C}_6\text{F}_6)^*$ 对 O-Ps 寿命的影响并不很大。

本工作得到中国科大近代物理系正电子研究室蒋惠林、宋建先同志的支持和帮助,在此衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] O. E. Mogensen, J. Chem. Phys., 60, 998(1974).
- [2] S. J. Tao, Appl. Phys., 10, 67(1976).
- [3] S. J. Tao and J. H. Green, J. Chem. Soc., (A), 408(1968).
- [4] 张曼维, 张志成, 辐射研究与辐射工艺学报 2(3), 1(1984).
- [5] 张志成, 张曼维, 辐射研究与辐射工艺学报 4(1), 27(1986).
- [6] J. W. T. Spinks and R. J. Woods, an introduction to radiation Chemistry P. 276, 367. NEW YORK, JOHN WILLY, 1976.
- [7] W. R. Ware, J. Phys. Chem. 66, 455 (1962).
- [8] E. Wilhelm and R. Battino, Chem. Rev., 73, 1 (1973).

(稿件收到日期: 1987年6月2日)

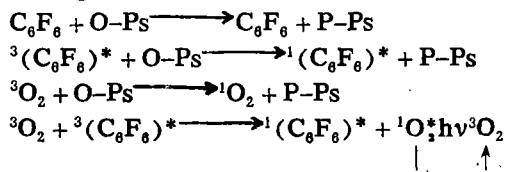
EFFECT OF OXYGEN ON THE LIFETIME OF O-PS IN PERFLUOROBENZENE

Sun Qun Guan Bing Lu Yuelie Zhang Manwei

(University of Science and Technology of China He Fei)

ABSTRACT Under examination of the effect of oxygen on the lifetime(τ_3) of ortho-positronium (O-Ps) in perfluorobenzene system, it is found that the effect of oxygen on τ_3 in C₆F₆ is not marked when P_{O₂} is less than 9.3×10^3 Pa, but the τ_3 is decreased markedly as P_{O₂} increases. The experimental results show that the effect of excited molecule $^3(\text{C}_6\text{F}_6)^*$ on the τ_3 of O-Ps is small.

The kinetic calculation has been performed. The results demonstrate that the following reactions take place in above system:



The values of the original pick-off lifetime(τ_0^0) of O-Ps, $K(^3\text{O}_2 + \text{O-Ps})$, and $K(^3(\text{C}_6\text{F}_6)^* + \text{O-Ps})$ have been evaluated, 4.15ns, $1.8 \times 10^{10} (1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ and $1.7 \times 10^{10} (1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$, respectively.

KEY WORDS Ortho-positronium; Excited molecule; Pick-off quench reaction; Paramagnetic quench reaction.