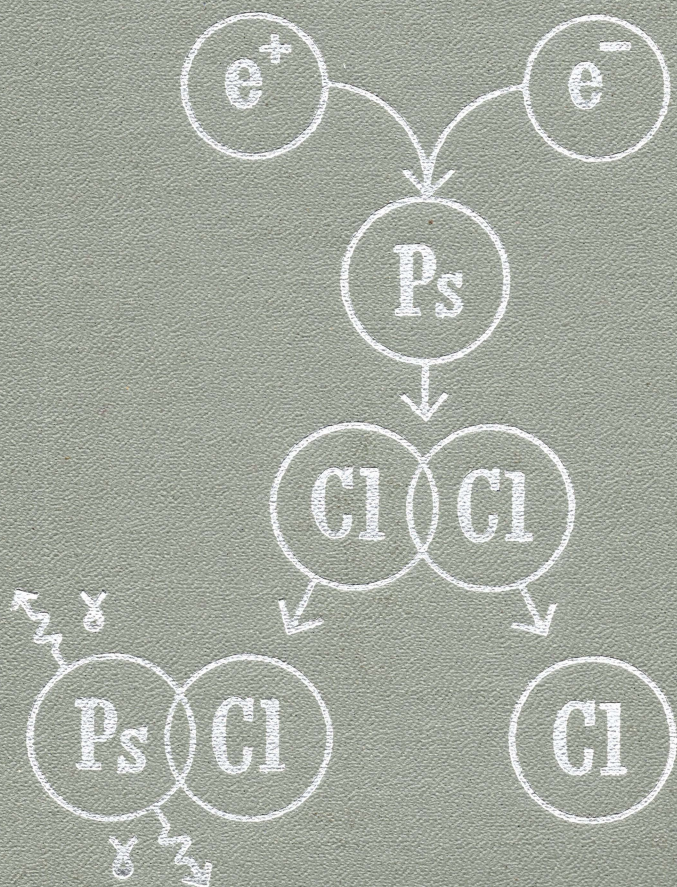


В.И. Гольданский

ФИЗИЧЕСКАЯ  
ХИМИЯ  
ПОЗИТРОНА  
И ПОЗИТРОНИЯ



А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р  
О Р Д Е Н А Л Е Н И Н А И Н С Т И Т У Т  
Х И М И Ч Е С К О Й Ф И З И К И

В. И. Гольданский

ФИЗИЧЕСКАЯ  
ХИМИЯ  
ПОЗИТРОНА  
И ПОЗИТРОНИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
Москва 1968



**Физическая химия позитрона и позитрония.** Г о л ь д а н с к и й В. И. Изд-во «Наука», 1968 г., стр. 174.

Монография посвящена одному из важных разделов современной ядерной химии — использованию аннигиляции позитронов для исследования физических и химических свойств вещества. Описываются общие свойства позитронов, картина их замедления в веществе, процессы образования и гибели простейшего водородоподобного «атома» — позитрония. Анализируются пути использования аннигиляции позитронов для изучения элементарных химических процессов: механизма замедления электронов, ионизация и возбуждения молекул, кинетики реакций водородоподобных атомов в газовой и конденсированной фазах, а также для регистрации свободных радикалов и для исследования импульсного распределения электронов.

Книга представляет интерес для широкого круга физиков-ядерников и физико-химиков.

Таблиц 12. Иллюстраций 51. Библ. 295 назв.

## ВВЕДЕНИЕ

Каждый очередной этап в развитии физики приводил, как известно, к возникновению новых областей химии, к расширению связей и взаимопомощи физики и химии. Молекулярная физика, учения о теплоте и электричестве обусловили появление классической физической химии; атомная физика и электроника вызвали к жизни химическую физику и, в частности, современную химическую кинетику.

Большое количество новых направлений в химии связано и с нынешним расцветом ядерной физики; это — радиохимия, радиоактивационный анализ, изотопно-индикаторные методы, радиационная химия, ядерная химия.

В настоящее время происходит становление ядерной химии как науки о взаимных связях превращений атомных ядер и элементарных частиц и свойств их молекулярно-кристаллического окружения.

Наблюдения химических последствий ядерных превращений, т. е. ионизации, возбуждения, химических реакций атомов и молекул, сопровождающих те или иные трансформации входящих в их состав атомных ядер, позволяют установить характер обусловленной ядерными переходами перестройки электронных оболочек, изучить специфику химического поведения многократно ионизованных, сильно возбужденных или «горячих» атомов и молекул.

В свою очередь, воздействие электронных оболочек на скорость некоторых видов превращений атомных ядер, на энергию и угловые корреляции излучаемых ядрами  $\gamma$ -квантов, на характеристику гибели в веществе позитронов и мезонов, будучи количественно зарегистрировано на опыте, может служить источником разносторонних сведений об атомно-молекулярной структуре вещества, его физико-химических свойствах и химических превращениях.

Одним из важных разделов современной ядерной химии становится изучение особенностей аннигиляции медленных позитронов, образования и свойств связанной системы электрон-позитрон — позитрония — наиболее легкого из водородоподобных «новых атомов», содержащих вместо протона другую положительную



частицу. Этим вопросам посвящено уже почти триста статей, множество обзоров [1—12], монография Грина и Ли [13], труды состоявшейся в 1965 г. в Детройте (США) Первой Международной конференции по аннигиляции позитронов [14].

Существует три основных механизма аннигиляции медленных позитронов — в квазисвободных соударениях с электронами окружающей среды, через образование позитрония и, наконец, через образование связанных состояний позитрона в многоэлектронных системах. Каждый из этих вариантов несет определенную специфическую информацию о свойствах среды, в которой происходит аннигиляция.

В случае аннигиляции в квазисвободных соударениях угловая корреляция аннигиляционных квантов непосредственно характеризует импульсное распределение электронов проводимости или валентных электронов, обнаруживает анизотропию такого распределения, его изменение при фазовых переходах. Связывание позитрона в многоэлектронных системах может быть обусловлено поляризацией электронных оболочек и возникновением смешанной электронно-позитронной атомной оболочки; образованием двух-электронных или ионных связей позитронов с отдельными атомами, анионами или молекулами; наличием коллективных — поляронных состояний позитронов или связей позитронов с дефектами кристаллической решетки.

Особый интерес для широкого круга проблем современной физической химии представляют наблюдения образования и гибели позитрония. Вероятность образования позитрония непосредственно связана с характером замедления в разных средах позитронов (а значит, и электронов) с энергиями порядка электроновольт, с конкуренцией процессов ионизации, электронного возбуждения и захвата электронов позитронами, с соотношением сечений упругого рассеяния, возбуждения колебательных и вращательных молекулярных уровней и прилипания медленных позитронов. Вскрытие этой связи, правильные постановка и интерпретация экспериментов по определению вероятностей образования позитрония в различных условиях могли бы дать новый плодотворный метод изучения многих элементарных процессов радиационной химии и других разделов химии высоких энергий — процессов, недостаточно исследованных пока даже в газах и почти вовсе не затронутых в конденсированной фазе.

Безусловный интерес для химии представляют и наблюдения различных превращений атомов позитрония, образующихся при захвате медленными позитронами электронов. Легчайший водородоподобный атом, модельный свободный радикал — позитроний — это своеобразный меченый атом, свойства, время жизни и механизм гибели которого в сильнейшей степени зависят от свойств окружающей среды, служат ее характеристиками. Малость собственного времени жизни позитрония позволяет использовать это

время как весьма удобный стандарт при исследовании быстрых химических реакций с участием атомов типа водородного, заметить и изучить роль диффузионных и квантовых факторов в кинетике таких реакций.

Физико-химическое использование превращений позитрона и позитрония только начинается, в полученных результатах содержится немало неясностей и противоречий. Поэтому данная монография отнюдь не претендует на подведение каких-то итогов, и основная цель ее состоит в том, чтобы обозначить возникающие проблемы, отметить имеющиеся трудности в их разрешении, обсудить различные варианты трактовки экспериментальных данных и наметить пути дальнейших исследований.



## Глава I

### ПОЗИТРОН. ХАРАКТЕРИСТИКИ АННИГИЛЯЦИИ

Позитрон — элементарная частица, относящаяся наряду с электроном, положительным и отрицательным мю-мезонами (мюонами) и четырьмя разновидностями нейтрино к классу так называемых лептонов.

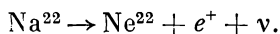
Принадлежность частиц к этому классу принято характеризовать специальным «лептонным числом» или «лептонным зарядом»  $L$ , равным  $+1$  или  $-1$  и противоположным по знаку для частицы и соответствующей ей античастицы. Позитрон ( $L_{e^+} = -1$ ) является античастицей по отношению к электрону ( $L_e = +1$ ), эти две частицы могут попарно аннигилировать с испусканием  $\gamma$ -квантов. Будучи античастицей электрона, позитрон обладает, естественно, той же, что и электрон, массой:

$$m_e = m = 9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г} \quad (mc^2 = 0,51 \text{ Мэв}),$$

тем же, но противоположным электрону по знаку, т. е. положительным электрическим зарядом:

$$e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ CGSE} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ кулона}.$$

Как и для электрона, спин позитрона  $S = 1/2$  (в единицах  $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$ ); подобно электрону и другим частицам с полуцелым спином (протон, нейтрон, мюоны), позитрон описывается статистикой Ферми — Дирака. Магнитный момент ( $\mu$ ) позитрона по абсолютной величине также равен электронному: без учета так называемых радиационных поправок  $\mu = 1$  (в единицах магнетона Бора  $e\hbar / 2mc = 9,27 \cdot 10^{-21} \text{ эрг} / \text{гс}$ ); однако знаки магнитных моментов позитрона и электрона противоположны: для позитрона магнитный момент и спин параллельны ( $\mu = +1$ ), для электрона — антипараллельны ( $\mu = -1$ ). При радиоактивном  $\beta$ -распаде ядер сопровождением электрона служит антинейтрино  $\bar{\nu}$  ( $L_{\bar{\nu}} = -1$ ), вылету позитрона сопутствует испускание нейтрино  $\nu$  ( $L_{\nu} = +1$ ), например



Испускаемые при  $\beta^+$ -распаде позитроны поляризованы по направлению своего движения — их спин преимущественно ориен-

тирован параллельно вектору импульса, т. е. вращение «в полете» происходит по часовой стрелке. Степень поляризации равняется  $v/c$ , т. е. отношению скорости позитронов к скорости света.

Аннигиляция позитронов \* при соударениях с электронами бывает трех видов — с испусканием двух, трех и одного  $\gamma$ -кванта. Аннигиляция с испусканием одного кванта требует обязательного присутствия третьего тела М-ядра или электрона, воспринимающего импульс отдачи:

$$e^+ + e^- + M \rightarrow \gamma + M.$$

При наличии двух таких тел принципиально возможна и бесфотонная аннигиляция:

$$e^+ + e^- + 2M \rightarrow 2M,$$

однако вероятность такого процесса крайне мала.

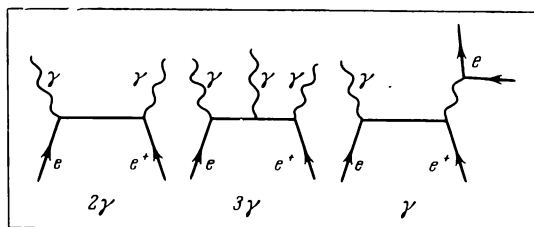


Рис. 1. Фейнмановские диаграммы аннигиляции позитрона и электрона с испусканием двух, трех и одного  $\gamma$ -кванта

Диаграммы Фейнмана для трех названных выше видов аннигиляции ( $2\gamma$ ,  $3\gamma$  и  $\gamma$ ) приведены на рис. 1. Диаграмма двухквантовой аннигиляции характеризуется двумя вершинами — точками пересечений, отвечающими процессам испускания или поглощения фотонов; для трех- и одноквантовой аннигиляции таких вершин уже по три.

Как известно, увеличение на единицу числа испускаемых или поглощаемых фотонов влечет за собой для сечения появление множителя порядка постоянной тонкой структуры  $\alpha = e^2 / \hbar c = 1/137$ , т. е. уменьшение вероятности процесса более чем на два порядка. В случае однофотонной аннигиляции появляется еще дополнительный множитель порядка  $(\hbar / mc)^3 \rho$ , где  $\rho$  ( $\text{см}^{-3}$ ) — концентрация «чужих» атомов, обеспечивающих восприятие импульса отдачи, а  $\lambda_c = \hbar / mc = 3,86 \cdot 10^{-11} \text{ см}$  — комптоновская длина волны электрона. Этот дополнительный множитель равен по порядку величины  $\alpha^3$ . Таким образом, отношение сечений

\* Теория аннигиляции позитронов подробно излагается в [15, 16].



$3\gamma$ - и  $2\gamma$ -аннигиляции  $\sigma_{3\gamma} / \sigma_{2\gamma}$  есть величина порядка  $\alpha$ , а отношение  $\sigma_{\gamma} / \sigma_{2\gamma}$  — величина порядка  $\alpha^4$ .

Прежде чем перейти к точным формулам, остановимся на правилах отбора для  $2\gamma$ - и  $3\gamma$ -аннигиляции при взаимодействии медленных позитронов и электронов, когда орбитальный момент  $l = 0$  и, в зависимости от того, параллельны или антипараллельны спины позитрона и электрона, реализуются триплетное состояние  $^3S_1$  (полный момент  $J = 1$ ) или синглетное состояние  $^1S_0$  (полный момент  $J = 0$ ).

Зарядовая четность системы позитрон-электрон  $P_c = P_i P_l P_\sigma$ , где  $P_i$  — внутренняя<sup>3</sup> четность, отрицательная для пары частица-античастица ( $P_i = -1$ );  $P_l = (-1)^l$  — пространственная (орбитальная) четность;  $P_\sigma = -(-1)^\sigma$  — спиновая четность,

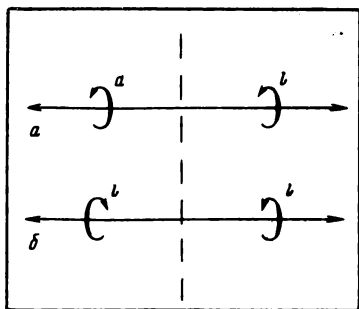


Рис. 2. Иллюстрация невозможности двухквантовой аннигиляции триплетного состояния системы позитрон — электрон

положительная для триплетного ( $\sigma = 1$ ) и отрицательная для синглетного ( $\sigma = 0$ ) состояний. Очевидно, для системы электрон-позитрон  $P_c = (-1)^{l+\sigma}$ , зарядовая четность  $P_c = +1$  для  $^1S_0$ - и  $P_c = -1$  для  $^3S_1$ -состояния. Поскольку зарядовая четность фотона отрицательна, то для системы из  $n$  фотонов  $P_c = (-1)^n$ . Поэтому в силу сохранения зарядовой четности в электромагнитных взаимодействиях в синглетной ( $^1S_0$ ) системе электрон-позитрон возможна аннигиляция с испусканием только четного числа квантов, например  $2\gamma$ -аннигиляция, а в триплетной ( $^3S_1$ ) системе — с испусканием только нечетного числа квантов, например  $3\gamma$ -аннигиляция. Аннигиляция синглетного электронно-позитронного состояния с испусканием трех  $\gamma$ -квантов означала бы несохранение зарядовой четности [17, 18], аннигиляция  $^3S_1 \rightarrow 2\gamma$  оказывается невозможной даже и при этом условии, ибо противоречит сохранению момента количества движения.

В самом деле, рассмотрим два кванта, испущенных с разными импульсами в противоположных направлениях перпендикулярно оси (рис. 2).

Угловой момент фотона относительно направления его движения может принимать два значения:  $m_l = +1$  или  $m_l = -1$  (в единицах  $\hbar$ ), что соответствует циркулярной поляризации по

(*d*-квант) или против часовой стрелки (*l*-квант). В первом из приведенных на рис. 2 случаев (*a*) циркулярные поляризации двух квантов противоположны. В силу противоположной направленности их импульсов это означает, что суммарная проекция  $|\Sigma m_l| = 2$ , а это несовместимо ни с  $J=0$ , ни с  $J=1$ . Во втором случае (*b*) испускаются два кванта с одинаковой поляризацией — два *l*- или два *d*-кванта. При этом  $J = 0$ . Однако и этот вариант несовместим с полным моментом  $\Sigma m_l = 1$ . В самом деле, угловое распределение продуктов взаимодействия в системе с  $J = 1$  характеризуется первым полиномом Лежандра, т. е. пропорциональностью  $\cos \theta$  — здесь нет симметрии относительно  $\theta = 90^\circ$ , углы  $\theta = 0$  и  $\theta = 180^\circ$  не эквивалентны. Между тем, случай *b* на рис. 2 инвариантен к повороту на  $180^\circ$  вокруг оси *Z*. Поэтому и этот вариант  $2\gamma$ -аннигиляции, который осуществляется для  $^1S_0$ -состояния, не проходит для триплетной  $^3S_1$ -системы позитрон-электрон.

Сечение  $2\gamma$ -аннигиляции свободных позитрона и электрона было рассчитано Дираком [19] и равняется:

$$\sigma_{2\gamma} = \sigma_D = \frac{\pi r_0^2}{\gamma + 1} \left[ \frac{\gamma^2 + 4\gamma + 1}{\gamma^2 - 2} \ln(\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 1}) - \frac{\gamma + 3}{\sqrt{\gamma^2 - 1}} \right], \quad (1)$$

где  $\gamma = 1 / \sqrt{1 - \beta^2}$ ;  $\beta = v / c$  — скорость движения позитрона (электрон считается покоящимся);  $r_0 = e^2 / mc^2 = 2,8 \cdot 10^{-13}$  см — классический радиус электрона и позитрона.

При  $\beta \ll 1$  (1) преобразуется в простую формулу:

$$\sigma_D = \frac{\pi r_0^2}{\beta}. \quad (2)$$

Отношение сечений  $3\gamma$ - и  $2\gamma$ -аннигиляции равняется:

$$\frac{\sigma_{3\gamma}}{\sigma_{2\gamma}} = \frac{2J_t + 1}{2J_s + 1} \cdot \frac{4}{9\pi} (\pi^2 - 9) \cdot \alpha = \frac{1}{372}, \quad (3)$$

где  $J_t = 1$  и  $J_s = 0$  — полные моменты триплетного и синглетного состояний.

Сечение одноквантовой аннигиляции  $\sigma_\gamma$  зависит от заряда третьего тела *M* и, будучи отнесено к двум электронам *K*-оболочки атома с зарядом *Z*, равняется:

$$\sigma_\gamma = \frac{4\pi r_0^2 Z^5 \alpha^4}{(\gamma + 1)^2 \sqrt{\gamma^2 - 1}} \left[ \gamma^2 + \frac{2}{3} \gamma + \frac{4}{3} - \frac{\gamma + 2}{\sqrt{\gamma^2 - 1}} \ln(\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 1}) \right], \quad (4)$$

а при малых энергиях ( $\beta \ll 1$ ):

$$\sigma_\gamma \approx \frac{4}{3} \pi r_0^2 Z^5 \alpha^4 \beta. \quad (5)$$

Таким образом,  $\sigma_\gamma$  — в отличие от  $\sigma_{2\gamma}$  — убывает с уменьшением энергии позитронов, так что при малых  $\beta$  отношение  $\sigma_\gamma / \sigma_{2\gamma}$  падает пропорционально  $\beta^2$ .

Как дальше увидим, вплоть до энергий в сотни электроновольт, аннигиляция практически не играет роли, ибо преобладают процессы ионизации, электронного возбуждения, а при энергиях более нескольких мегаэлектронвольт — и тормозного излучения. При  $E \approx 100$  эв ( $\beta = 0,02$ ) даже для наиболее тяжелых атомов (свинец:  $Z = 82$ ) отношение  $\sigma_\gamma / \sigma_{2\gamma} \approx 0,006$ . Поэтому дальше мы не будем касаться одноквантовой аннигиляции и ограничимся лишь рассмотрением  $2\gamma$ - и  $3\gamma$ -аннигиляции.

Важными характеристиками аннигиляции являются угловое и энергетическое распределение испускаемых  $\gamma$ -квантов. В общем случае на оба эти распределения, наблюдаемые в лабораторной системе координат (ЛС), влияет движение электрона и позитрона.

Оставляя пока в стороне вопрос о том, какова кинетическая энергия каждой из этих частиц в ЛС ( $E_+$  — позитрона,  $E_-$  — электрона), будем рассматривать, как основную характеристику, скорость движения в ЛС центра тяжести аннигилирующей пары  $V$ , т. е. переносную скорость системы центра тяжести (СЦТ) относительно ЛС.

Если в ЛС движется лишь одна из двух частиц — со скоростью  $v$ , а вторая покоится, то

$$\frac{v}{c} = \beta = \frac{2 \frac{V}{c}}{1 + \frac{V^2}{c^2}} \approx 2 \frac{V}{c} \quad (\text{при } V \ll c),$$

если же аннигиляции предшествует образование атома позитрония, то  $V$  есть скорость движения позитрония в ЛС.

При  $V = 0$  оба кванта  $2\gamma$ -аннигиляции разлетаются в противоположные стороны (угол разлета  $\theta = 180^\circ$ ) с одинаковыми энергиями:  $E_1 = E_2 = mc^2$  (при образовании атома позитрония  $E_1 = E_2 = mc^2 - B/2$ , где  $B$  — энергия связи  $e^-$  и  $e^+$  в позитронии, однако  $B \ll mc^2$  и может здесь не учитываться).

Обозначим через  $\theta_1$  и  $\theta_2$  углы испускания квантов в ЛС относительно направления переносной скорости  $V$ , через  $\tilde{\theta}$  и  $-\tilde{\theta}$  соответствующие углы в СЦТ. Тогда легко убедиться, что

$$\operatorname{ctg} \theta_1 = \frac{\frac{V}{c} + \cos \tilde{\theta}}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2} \sin^2 \tilde{\theta}}}, \quad (6)$$

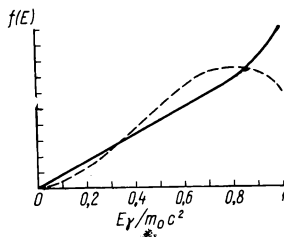
а энергии  $\gamma$ -квантов:

$$E_1 = \frac{E_{\pi}}{2} \cdot \frac{1 - \left(\frac{V}{c}\right)^2}{1 - \frac{V}{c} \cos \theta_1} = \frac{E_{\pi}}{2} \left(1 + \frac{V}{c} \cos \tilde{\theta}\right),$$

$$E_2 = \frac{E_{\pi}}{2} \cdot \frac{1 - \left(\frac{V}{c}\right)^2}{1 - \frac{V}{c} \cos \theta_2} = \frac{E_{\pi}}{2} \left(1 - \frac{V}{c} \cos \tilde{\theta}\right).$$
(7)

где  $E_{\pi} = 2mc^2 + E_+ - E_-$  — полная энергия аннигилирующей пары в ЛС, равная  $\frac{2mc^2}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}}$  при движении пары как целого, и  $\frac{mc^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} + mc^2$  — при движении в ЛС лишь одной из частиц.

Рис. 3. Энергетический спектр  $\gamma$ -квантов при  $3\gamma$ -аннигиляции



При  $\tilde{\theta} = 0$  или  $180^\circ$  угол разлета двух квантов  $\theta = \theta_1 + \theta_2$  по-прежнему равен  $180^\circ$ , хотя энергии их уже отличаются друг от друга на измеримую величину  $\frac{V}{c} E_{\pi}$  и не равняются  $mc^2$ . При  $\tilde{\theta} = 90^\circ$  оба кванта обладают одинаковыми энергиями, отличающимися от  $mc^2$  на величину порядка  $\frac{V^2}{c^2} mc^2$  ( $10^{-3}$ — $10^{-4}$ ) в реальных условиях, т. е. за пределами ошибок измерений и испускаются под углами  $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ , причем

$$\operatorname{ctg} \theta = \frac{\frac{V}{c}}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}} \approx \frac{V}{c} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{V^2}{c^2}\right) \approx \frac{V}{c}.$$
(8)

Таким образом, движение электрона и (или) позитрона в ЛС приводит здесь к отличию угла разлета квантов при  $2\gamma$ -аннигиляции от  $180^\circ$  на величину  $\Delta\theta \approx 2\frac{V}{c}$ . Поэтому точное измерение уг-

лов разлета дает возможность определения скорости движения аннигилирующих пар в ЛС.

Вывод аналогичных кинетических соотношений для  $3\gamma$ -аннигиляции гораздо сложнее — здесь уже нет однозначной корреляции между углами разлета и энергиями  $\gamma$ -квантов. При  $V = 0$  все три кванта испускаются в одной плоскости, отклонение углов разлета от этой плоскости порядка  $V/c$ . Рассчитанный в [20] спектр  $\gamma$ -квантов  $3\gamma$ -аннигиляции показан сплошной линией на рис. 3; пунктирной линией на этом же рисунке обозначен спектр, получаемый из чисто статистических соображений, по величине объема в фазовом пространстве импульсов. В обычных экспериментах по изучению  $3\gamma$ -аннигиляции три счетчика располагаются в плоскости, под углами  $120^\circ$  друг к другу, и предназначаются для регистрации квантов с энергией  $^2/3mc^2 = 340 \text{ Кэв}$ . Как было сказано выше, вероятность  $3\gamma$ -аннигиляции при свободных соударениях электронов и позитронов весьма мала ( $1/_{372}$ ), и поэтому наличие этого процесса наиболее характерно для аннигиляции, идущей через образование позитрония.



## Глава II

### ПОЗИТРОНИЙ — ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Возможность возникновения связанных состояний системы электрон — позитрон была постулирована Мохоровичичем [21] в 1934 г., а название «позитроний» для атома электрон-позитрон предложено в 1945 г. Руарком [22] (химический символ — Ps — появился в работе Мак Гервея и де Бенедетти [23]). Экспериментальное доказательство существования позитрония получено впервые Дейчем [24, 25], об опытах которого будет подробнее сказано ниже.

Поскольку позитроний является полным структурным аналогом водородного атома, такие его характеристики, как энергия связи, радиус, квазиклассическая скорость атомного электрона и т. п., хорошо описываются в рамках простой теории Бора — с заменой приведенной массы  $M_H \approx m$  на  $M_{Ps} = m/2$ . Соответственно энергия связи (потенциал ионизации)  $W = e^4 M Z^2 / 2 \hbar^2 n^2$  при данном главном квантовом числе  $n$  для позитрония вдвое меньше, чем для водорода (при  $n = 1$ ,  $W \approx 6,77$  эв), боровский радиус позитрония  $r = \hbar^2 n^2 / e^2 M Z^2$ , и при  $n = 1$  он вдвое больше, чем для первой боровской орбиты водорода:  $a_{Ps} = 2a_0 = 1,06$  Å; орбитальная скорость электрона (и позитрона)  $v = e^2 Z / \hbar n$  такая же, как в водороде ( $v = \alpha c \approx 2,2 \cdot 10^8$  см / сек при  $n = 1$ ) и т. д.

Существует два основных ( $n = 1, 1S$ ) состояния позитрония — триплетный, или орто-позитроний —  ${}^3Ps$  ( ${}^3S_1$ ), с параллельными спинами электрона и позитрона, и синглетный, или пара-позитроний —  ${}^1Ps$  ( ${}^1S_0$ ), в котором спины электрона и позитрона антипараллельны. Полный момент орто-позитрония  $J_t = 1$ , причем здесь возможны три подсостояния, различающиеся магнитными квантовыми числами  $m = +1, 0, -1$ . Для пара-позитрония  $J_s = 0$  и  $m = 0$ . Поэтому статистический вес триплетного состояния  $(2J_t + 1)$  вдвое больше, чем для синглетного — при образовании позитрония в 75% случаев возникает орто- и в 25% пара-состояние. В соответствии со сказанным выше орто-позитроний испытывает  $3\gamma$ -, а пара-позитроний —  $2\gamma$ -аннигиляцию.

Константа распада ( $2\gamma$ -аннигиляции) пара-позитрония равняется:

$$\lambda_s^0 = \frac{1}{\tau_s^0} = 4\pi r_0^2 c |\psi(0)|^2, \quad (9)$$

где  $|\psi(0)|^2$  — плотность волновой функции электрона в области расположения позитрона.

В свободном атоме позитрония

$$|\psi(0)|^2 = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{n^3 a_{\text{Ps}}^3} = \frac{1}{\pi n^3} \left( \frac{Me^2}{\hbar^2} \right)^3 = \frac{1}{8\pi n^3} \left( \frac{me^2}{\hbar^2} \right)^3 \quad (10)$$

и в основном состоянии ( $n = 1$ ) отсюда:

$$\lambda_s^0 = \frac{1}{2} c r_0^2 \left( \frac{me^2}{\hbar^2} \right)^3 = \alpha^5 \frac{mc^2}{8\hbar} = 8 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1} \quad (11)$$

$$\tau_s^0 = 1,25 \cdot 10^{-10} \text{ сек}.$$

Константа распада ( $3\gamma$ -аннигиляции) орто-позитрония в соответствии с (3) равняется [20]:

$$\lambda_t^0 = \frac{1}{\tau_t^0} = \frac{4}{9\pi} (\pi^2 - 9) \alpha \lambda_s^0 = \frac{1}{1115} \lambda_s^0, \quad (12)$$

так что при  $n = 1$ ,  $\lambda_t^0 = 7,14 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ ;  $\tau_t^0 = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ сек}$

Сверхтонкое расщепление  $nS$ -состояний позитрония характеризуется увеличением энергии триплетного уровня на

$$\Delta^3 W = \frac{32}{3} \pi \mu^2 |\psi(0)|^2 = \frac{1}{3} \alpha^4 mc^2 \frac{1}{n^3}$$

и уменьшением энергии синглетного уровня на

$$\Delta^1 W = -8\pi \mu^2 |\psi(0)|^2 = -\frac{1}{4} \alpha^4 mc^2 \frac{1}{n^3}$$

(здесь  $\mu = e\hbar / 2mc$  — магнитный момент электрона и позитрона) Это расщепление обусловлено двумя причинами — спин-спиновым магнитным взаимодействием, целиком обуславливающим приведенный выше сдвиг синглетного уровня  $\Delta^1 W = \Delta^1 W_{\text{м}}$  и дающим вклад  $\Delta^3 W_{\text{м}} = 8/3 \pi \mu^2 |\psi(0)|^2$  в сдвиг триплетного уровня, а также энергией обменного взаимодействия за счет виртуальной аннигиляции, дающей вклад  $\Delta^3 W_{\text{е}} = 8\pi \mu^2 |\psi(0)|^2$  в сдвиг триплетного уровня. В случае водородного атома сохраняются лишь члены

$$|\Delta^1 W_{\text{м}}| + \Delta^3 W_{\text{м}} = \frac{32}{3} \pi \mu_r \mu |\psi(0)|^2,$$

которые и обуславливают возникновение известной линии сверхтонкой структуры с длиной волны 21 см.

Для свободного атома позитрония энергия триплетного уровня ( $^3W$ ) превышает синглетный ( $^1W$ ) на величину

$$\Delta W = ^3W - ^1W = \frac{56}{3} \pi \mu^2 |\psi(0)|^2, \quad (13)$$

так что для основных ( $1^1S_0$  и  $1^3S_1$ ) состояний позитрония с точностью до радиационных электродинамических поправок:

$$\Delta W = ^3W - ^1W = \frac{7}{12} \alpha^4 mc^2 = 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ эв.} \quad (14)$$

Заметим, что согласно (9) и (12) параметр сверхтонкого расщепления  $\Delta W$  жестко связан со временем жизни пара-позитрония  $\tau_s^0$ :

$$\tau_s^0 \Delta W = \frac{14}{3} \frac{\mu^2}{cr_0^2} = \frac{\hbar}{\alpha}. \quad (15)$$

Волновые функции основных состояний позитрония имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} \psi_{0,0} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_-(1) \varphi_+(2) - \varphi_-(2) \varphi_+(1)] & m=0 & \quad 1S_0 \\ \psi_{1,+1} &= \varphi_-(1) \varphi_+(1) & m=+1 & \\ \psi_{1,0} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_-(1) \varphi_+(2) + \varphi_-(2) \varphi_+(1)] & m=0 & \\ \psi_{1,-1} &= \varphi_-(2) \varphi_+(2) & m=-1 & \end{aligned} \right\} \quad ^3S_1 \quad (16)$$

В соответствии со сказанным выше из двух  $1S$  (основных) состояний позитрония ( $l=0$ ) триплетное ( $S=1$ ) является зарядово-нечетным, синглетное ( $S=0$ ) — зарядово-четным.

Однако оператор энергии взаимодействия позитрония с магнитным полем

$$H_m = \frac{e\hbar}{2mc} [(\vec{\sigma}_- - \vec{\sigma}_+) \vec{H}]$$

неинвариантен к замене электрона на позитрон и потому не сохраняет зарядовой четности, смешивает синглетное и триплетное ( $m=0$ ) состояния. В достаточно сильных магнитных полях «хорошим» квантовым числом оказывается уже не спин позитрония, а магнитное квантовое число  $m$ :  $m=\pm 1$  — распад на  $3\gamma$ -кванта или  $m=0$  — распад на  $2\gamma$ -кванта.

Каждое из этих двух различающихся по  $m$  состояний представлено в позитронии с весом 50%, так что доля распадов на  $2\gamma$ -кванта с коротким временем жизни в пределе больших магнитных полей возрастает вдвое по сравнению со случаем отсутствия поля, а статистический вес долгоживущего орто-состояния уменьшается на  $1/3$  — от  $3/4$  до  $1/2$ . Волновая функция смешанного  $1S_0$  и  $3S_1$  ( $m=0$ ) состояния имеет вид

$$\psi = c_s \psi_{0,0} + c_t \psi_{1,0},$$

причем

$$\frac{c_s}{c_t} = a = \frac{\sqrt{1+x^2}-1}{x},$$

где  $x = \frac{2e\hbar}{mc} \cdot \frac{H}{\Delta W} = 4 \frac{\mu H}{\Delta W} = 2,75 \cdot 10^{-2} H$  ( $H$  — в килотгауссах, кэс)

Схема расщепления уровней позитрония в магнитном поле дана на рис. 4. Поле меняет энергии подуровней с  $m = 0$ :

$$\begin{aligned} {}^3E(m=0) &= \frac{{}^1W + {}^3W}{2} + \frac{\Delta W}{2} (1+x^2)^{1/2}, \\ {}^1E(m=0) &= \frac{{}^1W + {}^3W}{2} - \frac{\Delta W}{2} (1+x^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (17)$$

и оставляет неизменными энергии подуровней с  $m = \pm 1$ . Как явствует из формул (17), в выражении, характеризующем сдвиг энергии подуровней в магнитном поле, отсутствуют линейные по

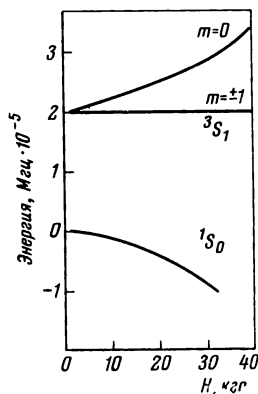


Рис. 4. Схема расщепления уровней позитрония в магнитном поле

$H$  члены, т. е. эффект Зеемана является квадратичным. Качественно это объясняется тем, что в силу противоположности знаков и равенства абсолютных величин магнитных моментов электрона и позитрона магнитный момент орто-позитрония равняется нулю; для синглетного позитрония магнитный момент (в магнетонах Бора) равен двум, однако здесь равняется нулю суммарный спин, и поэтому отсутствует всякое выделенное направление проекции магнитного момента.

Вероятность того, что  ${}^3S_1$  ( $m=0$ )-подсостояние будет испытывать в магнитном поле  $\text{З}\gamma$ -аннигиляцию, есть  $1 / (1 + \frac{x^2 \lambda_s^0}{4 \lambda_t^0})$ , а полная доля аннигиляций  ${}^3S_1 \rightarrow \text{З}\gamma$  при этом равняется:

$$w_{3\gamma} = \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \left[ 1 + \frac{x^2}{4} \frac{\lambda_s^0}{\lambda_t^0} \right]^{-1}, \quad (18)$$

так что при  $H = 0$ ,  $w_{3\gamma} = 1$ , а при  $x^2 \gg 4 \frac{\lambda_t^0}{\lambda_s^0}$  величина  $w_{3\gamma} \rightarrow 2/3^*$ .

Другим следствием смешивания триплетного и синглетного ( $m = 0$ ) подсостояний оказывается изменение времени жизни каждого из них. Если убывание во времени «чистой» функции  $\psi_{0,0}$  характеризуется множителем  $e^{-\frac{1}{2}\lambda_s^0 t}$ , а «чистой» функции  $\psi_{1,0}$  — множителем  $e^{-\frac{1}{2}\lambda_t^0 t}$ , то при смешивании этих функций (помимо появления периодических членов, характеризующих взаимное превращение  $\psi_{0,0} \rightleftharpoons \psi_{1,0}$ )  $\lambda_s^0$  и  $\lambda_t^0$  в экспонентах заменяются на

$$\lambda'_s = \frac{a^2 \lambda_t^0 + \lambda_s^0}{1 + a^2} \quad \text{и} \quad \lambda'_t = \frac{a^2 \lambda_s^0 + \lambda_t^0}{1 + a^2}.$$

При больших магнитных полях ( $a \rightarrow 1$ ),

$$\lambda'_s = \lambda'_t = \frac{\lambda_s^0 + \lambda_t^0}{2} \approx \frac{\lambda_s^0}{2},$$

т. е. время жизни смешанного триплетно-синглетного ( $m = 0$ ) состояния, аннигилирующего на  $2\gamma$ -кванта, оказывается вдвое больше, чем для «чистого» пара-позитрония. Роль этого обстоятельства при определении доли  $3\gamma$ - и  $2\gamma$ -совпадений в определенных временных интервалах анализируется в работе [28].

Дополнительное к действию постоянного магнитного поля уменьшение вероятности  $3\gamma$ -аннигиляции триплетного позитрония может быть обеспечено за счет магнитных дипольных переходов ( $m = \pm 1$ )  $\rightarrow$  ( $m = 0$ ) в высокочастотном электромагнитном поле, при резонансной частоте, равной, согласно (17):

$$\nu_r = \frac{\Delta W}{2\hbar} [\sqrt{1 + x^2} - 1].$$

Для полей  $\sim 10^4$  Гс эта резонансная частота составляет примерно 3000 МГц, т. е. соответствующий эксперимент относится к области радиоспектроскопии.

---

\* Соотношение (18) получено на основе среднего статвеса подсостояния  $m = 0$  орто-позитрония, равного  $1/3$ . При наложении внешнего магнитного поля его направление служит осью квантования, и статвес  $^3S_1$  ( $m = 0$ )-подсостояния зависит от выбираемого на опыте угла  $\theta$  между направлением поля и плоскостью разлета регистрируемых  $\gamma$ -квантов, меняясь от  $1/2$  для  $\theta = 90^\circ$  до 0 для  $\theta = 0^\circ$ . Это обстоятельство, отмеченное в [26, 27], приводит к некоторому видоизменению формулы (18), см., например, обзоры [2, 8].

Наблюдая уменьшение вклада  $3\gamma$ -совпадений в спектр аннигиляционных  $\gamma$ -квантов в зависимости от частоты переменного поля, перпендикулярного постоянному магнитному полю  $H = 9000$  *гс*, Дейч и сотр. [29—31] с высокой точностью определили параметр сверхтонкого расщепления  $1S$ -позитрония  $\Delta W = (2,03380 \pm \pm 0,00040) \cdot 10^5$  *Мгц* — в отличном согласии не только с (13), но и с уточненной формулой, учитывающей так называемые радиационные поправки\*:

$$\Delta W = \frac{7}{12} \alpha^4 mc^2 \left[ 1 - \frac{3\alpha}{\pi} \left( \frac{32}{9} + 2 \ln 2 \right) \right] = 2,0337 \cdot 10^5 \text{ Мгц. } (19)$$

Кроме основного ( $1S$ ) состояния позитрония, возможно, конечно, существование и различных возбужденных его состояний. В этих состояниях, энергия связи которых равняется  $\frac{6,77}{n^2}$  эв, должны конкурировать аннигиляция и радиационные переходы на низшие уровни. При определении времени жизни этих состояний относительно  $2\gamma$ - и  $3\gamma$ -аннигиляции следует учитывать правила отбора, рассмотренные Ландау [32] и Янгом [33]. Выше уже упоминалось о запрете  $2\gamma$ -аннигиляции для состояний с  $J = 1$ . Аналогичные соображения приводят к полному запрету  $2\gamma$ -аннигиляции для любых состояний с нечетными  $J$  и нечетными орбитальными моментами ( $^1P_1$ ,  $^3P_1$ ,  $^1F_3$ ,  $^3F_3$  и т. д.). Скорость  $2\gamma$ -аннигиляции для других состояний с  $L \neq 0$  уменьшается по сравнению с  $^1S_0$  появлением дополнительного множителя  $\beta^{2L}$ , где  $\beta = v/c$ , а  $v$  — скорость относительного движения позитрона и электрона. Соответственно время жизни  $^3P_{0,2}$ -состояний относительно  $2\gamma$ -аннигиляции равняется  $\tau_{2\gamma} = 1,25 \cdot 10^{-10} n^3 \frac{1}{\beta^2}$  сек, причем  $n \geq 2$ ; для  $^1D_2$  и  $^3D_{2,3}$   $\tau_{2\gamma} = 1,25 \cdot 10^{-10} n^3 \frac{1}{\beta^4}$  сек, причем  $n \geq 3$ ; для  $^3F_{2,4}$   $\tau_{2\gamma} = 1,25 \cdot 10^{-10} n^3 \frac{1}{\beta^6}$  сек, причем  $n \geq 4$ . При полном запрете  $2\gamma$ -аннигиляции возможен лишь распад с испусканием трех  $\gamma$ -квантов, причем  $\tau_{3\gamma} = 1,4 \cdot 10^{-7} n^3$  сек. Время радиационных переходов для атома водорода определяется формулой

$$\tau_{nn'} = \frac{3\hbar c^3}{4e^2 \omega_{nn'}^3} \cdot \frac{1}{\langle r_{n'n} \rangle^2}, \quad (20)$$

где  $\omega_{nn'}$  — частота перехода между состояниями  $n'$  и  $n$ , а  $\langle r_{n'n} \rangle$  — соответствующий дипольный момент. Поскольку для атома позитрония частота любого перехода между оболочками вдвое меньше,

\* В самое последнее время прецизионные радиоспектроскопические измерения  $\Delta W$  были выполнены в работе [31а], в которой получено значение  $\Delta W = (2,03403 \pm 0,00012) \cdot 10^5$  *Мгц*, близкое к теоретическому при учете в квадратных скобках в (19) следующего члена радиационных поправок (порядка  $\alpha^2$ ).



а дипольный момент вдвое больше, чем для водорода, то  $(\tau_{nn'})_{Ps} = 2 (\tau_{nn'})_H$ .

Воспользовавшись табулированными, например в книге Бете и Солпитера [34], значениями  $(\tau_{nn'})_H$ , легко убедиться, что время высвечивания  $2p$ -состояния позитрония равняется  $\tau_{\text{рад}} = 3,2 \times 10^{-9}$  сек,  $3s$ :  $\tau_{\text{рад}} = 3,2 \cdot 10^{-7}$  сек;  $3p$ :  $\tau_{\text{рад}} = 1,1 \cdot 10^{-8}$  сек;  $3d$ :  $\tau_{\text{рад}} = 3,1 \cdot 10^{-8}$  сек и т. д.

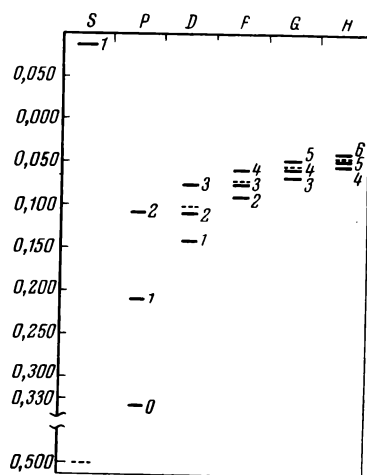
Сопоставляя скорости аннигиляции и высвечивания для возбужденных состояний позитрония, можно прийти к выводу, что аннигиляция должна преобладать лишь для синглетных  $n'S_0$ -состояний.

Рис. 5. Схема тонкой структуры уровней позитрония по Ферреллу [37]

Ордината — в единицах

$$\frac{\alpha^4 mc^2}{n^3} = \frac{1,45 \cdot 10^{-8}}{n^3} \text{ эв} = \frac{3,5 \cdot 10^5}{n^3} \text{ Мэв.}$$

Для получения абсолютной величины энергии уровня надо прибавить к значению по ординате  $\frac{11}{64} \cdot \frac{1}{n}$ . Пунктирные линии — синглетные уровни, сплошные — триплетные. На оси абсцисс приведены символы термов. Цифрами обозначены величины полного момента количества движения.



Исключением оказывается только метастабильное триплетное состояние  $2^3S_1$ , для которого все конкурирующие с  $3\gamma$ -аннигиляцией ( $\tau_{3\gamma} = 1,12 \cdot 10^{-6}$  сек) процессы оказываются крайне медленными. В случае водорода здесь, в принципе, возможен переход  $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2}$  за счет лэмбовской разности энергий этих вырожденных уровней ( $4,4 \cdot 10^{-6}$  эв), однако среднее время этого перехода составляет  $\sim 20$  лет. Магнитный дипольный переход укорачивает время жизни  $2S_{1/2}$ -состояния водорода до  $\sim 2$  суток, а двухфотонные переходы — до  $\sim 0,14$  сек.

Тонкая структура уровней позитрония рассматривалась Пиренном [35], Берестецким [36] и Ферреллом [37]. Результаты расчетов последнего в виде схемы уровней приведены на рис. 5. Очевидно, что для  $2^3S_1$ -уровня возможны электродипольные переходы в  $2^3P_{2,1,0}$ -состояния, однако энергия этих переходов столь мала, что их продолжительность должна исчисляться сутками. Таким образом, триплетное состояние позитрония  $2^3S_1$  должно, по всей видимости, оказаться наиболее долгоживущим связанным состоянием позитрона ( $\tau_{3\gamma} = 1,12 \cdot 10^{-6}$  сек).

Лаймановская серия спектра возбужденных состояний позитрония лежит в области энергий от 5,1 до 6,8 эв, т. е. в близкой ультрафиолетовой области ( $\lambda = 2400 \div 1800 \text{ \AA}$ ). Регистрация этих линий внеземного происхождения может представить интерес для исследования распространенности антивещества [21, 38].

Надо, однако же, иметь в виду, что чем меньше энергия связи электрона и позитрона, тем меньше и вероятность того, что вместо возбуждения молекул среды замедляющимся позитроном произойдет образование связанной системы позитрон — электрон (см. гл. IV, V). Поэтому до настоящего времени даже в лабораторных условиях не удавалось наблюдать образования хотя бы  $2S$ -позитрония, не говоря уже о более высоких возбужденных состояниях этого атома.

Расчеты сродства позитрония к электрону ( $Q_{e^-}$ ) и позитрону ( $Q_{e^+}$ ) дали величину  $Q_{e^-} = D_{e^+} = 0,19$  [39] и 0,203 эв [40] (для H  $Q_{e^-} = 0,747$  эв, для He  $Q_{e^-} = 0,19$  эв [41]). Энергия связи двух атомов позитрония в молекулу составляет по Хиллераасу и Оре [42], всего 0,11 эв против 4,45 эв для  $H_2$  [41]. Считая, что электроотрицательности позитрония и водорода равны, получаем в качестве оценки энергии связи H—Ps величину 2,28 эв. Альтернативной формой молекулы HPs является  $e^+H^-$ -система, на свойствах которой, равно как  $e^+Cl^-$  и других связанных состояний позитрон — анион, мы еще остановимся ниже, в гл. IX.

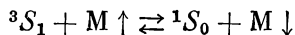
При отсутствии большого сродства окружающих молекул к позитрону и аниону форма  $e^+A^-$  оказывается энергетически менее выгодной, чем  $PsA$ , ибо энергия сродства аниона к электрону, как правило, меньше энергии связи позитрония (6,8 эв). Не исключено, однако, что диссоциация  $PsA \rightarrow e^+ + A^-$  может оказаться энергетически выгодной в ионных или полярных средах. Напомним в этой связи, что диссоциация отдельной молекулы воды  $H_2O \rightarrow H + OH$  требует затраты энергии всего  $\sim 5$  эв против  $\sim 16$  эв для диссоциации  $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ , тогда как в жидкой воде благодаря гидратации водородных ионов энергия диссоциации  $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$  уменьшается до 0,6 эв.

Плотность волновой функции электронов в области расположения позитрона во многоэлектронных системах, как правило, соизмерима с определяемым (10) значением  $|\psi(0)|^2$  для позитрония, а подчас даже больше этой величины, к тому же, в среднем, четверть этих электронов обладает антипараллельным позитрону спином. Поэтому в различных химических соединениях атомов позитрония (в том числе и в нестабильных образованиях, возникающих, например, в качестве активированного комплекса при различных соударениях этих атомов) должна осуществляться быстрая ( $\tau \lesssim 10^{-10}$  сек)  $2\gamma$ -аннигиляция.

Процессы, приводящие к изменению времени жизни позитрония по сравнению с собственными значениями  $\tau_s^0$  и  $\tau_t^0$ , можно классифицировать следующим образом.

1. Pick-off-аннигиляция или аннигиляция на «чужих» электронах в момент соударения;

2. Орто-пара-конверсия — взаимное превращение триплетного и синглетного позитрония благодаря взаимодействию с парамагнитными частицами:



(более сложный вариант орто-пара-конверсии рассмотрен далее).

3. Химические реакции позитрония:

а) присоединение, например  $Ps + CH \equiv C - CH_2OH \rightarrow CHPs = \dot{C} - CH_2OH$ ;

б) замещение, например  $Ps + J_2 \rightarrow Ps J + J$ ;

в) окисление, например  $Ps + Fe^{++} \rightarrow Fe^{+} + e^+$ .

Говоря о принципиальной возможности перечисленных типов химических реакций, мы отнюдь не имеем, конечно, в виду, что они происходят при каждом соударении. В соответствии со сказанным выше возможно, в частности, образование при соударениях какого-то промежуточного состояния и последующий обратный его распад или pick-off-аннигиляция из этого промежуточного состояния.

Для орто-позитрония все названные процессы приводят к укорачиванию времени жизни по сравнению с  $\tau_i^0 = 1,4 \cdot 10^{-7}$  сек, ибо независимо от того, сколь близко оказывается значение  $|\psi(0)|^2$  к характерному для  $1S$ -позитрония, появляется возможность  $2\gamma$ -аннигиляции, и для вероятности распада снимается характеризующий замедление гибели триплетного состояния по сравнению с синглетным множитель формулы (12):  $\frac{4}{9\pi} (\pi^2 - 9)\alpha = = 1/1116$ . Поэтому все перечисленные выше процессы обычно объединяются под названием «тушение» позитрония.

Для пара-позитрония, в принципе, возможно и обратное явление, например, пара-орто-конверсия приводит к задержке аннигиляции. Однако, поскольку собственное время жизни пара-позитрония более чем на три порядка короче, чем для орто-позитрония, все перечисленные выше побочные процессы с константами скорости  $\lambda_i$  проявляются для синглетного состояния вообще в гораздо более слабой степени — обычно  $\lambda_s^0 \gg \sum \lambda_i \gg \lambda_i^0$ .

Наличие pick-off-аннигиляции в момент соударения резко, во многие десятки и даже сотни раз, укорачивает время жизни  $1^3S_1$ -позитрония в конденсированной фазе — как правило, здесь  $\tau_i \lesssim 3 \cdot 10^{-2} \tau_i^0$ .

Простейший вариант описания кинетики этого процесса сводится к использованию сечений pick-off-аннигиляции в расчете на молекулу среды ( $\sigma_p$ ):

$$\lambda_i = \lambda_i^0 + \sigma_p n v, \quad (21)$$

где  $n$  ( $\text{см}^{-3}$ ) — концентрация молекул среды, а  $v$  ( $\text{см} / \text{сек}$ ) — скорость движения атомов позитрония.

Так, например, время жизни орто-позитрония в чистой воде  $\tau_t = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ сек}$  [43], откуда  $\sigma_p v = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 / \text{сек}$  и  $\sigma_p \approx \approx 2,7 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$ , если считать, что атомы позитрония термализованы, так что  $v = 6,6 \cdot 10^8 \text{ см} / \text{сек}$ .

Однако подобный вариант достаточно корректен лишь для газовой фазы, где pick-off-аннигиляция, как правило, не играет особенно важной роли — по крайней мере при обычных давлениях, когда  $\lambda_t^0 \gg \sigma_p^{nv}$ .

Газокинетическое описание скорости pick-off-аннигиляции соответствует ускорению этого процесса, укорачиванию времени жизни позитрония при повышении температуры (при  $\sigma_p$  и  $n = \text{const}$ ).

Для конденсированной фазы опыты, о которых будет подробнее сказано в гл. VI, показали обратное и привели к построению так называемой модели „свободного объема“, описывающей скорость pick-off-аннигиляции на основе соотношения типа (9), т. е. с использованием в качестве меры скорости процесса параметра  $K_p = \pi r_0^2 c \rho_0$ , где  $\rho_0$  ( $\text{см}^{-3}$ ) — эффективная концентрация электронов в области расположения позитрона. Для самого атома позитрония эффективное значение  $\rho_0 = 1,07 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$  \* в качестве максимально достижимой при pick-off-аннигиляции в [44] принимается величина  $\rho_0$  для  $\text{Ps}^- (e^+e^-e^-)$ , равная  $3,8 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ . При этом  $\tau_0 = 1 / \pi r_0^2 c = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ сек}$ .

Судя по расчетам [45, 46] возможны, однако, и еще большие значения  $\rho_0$  и, соответственно, еще более короткие времена жизни триплетного позитрония — так, согласно [46], для основного состояния гидрида  $e^+H^-$   $\tau_0 \approx 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ сек}$ . Pick-off-аннигиляция может, естественно, подчас приводить к полному тушению орто-позитрония, к отсутствию наблюдаемой долгопериодной (по сравнению с собственным временем жизни  $1^1S_0$ -позитрония) компоненты аннигиляции позитронов.

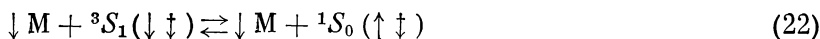
При наличии такой долгопериодной компоненты в разных средах (например, в газах, воде, органических жидкостях) дополнительное ее подавление, так называемое тушение орто-позитрония, может быть обусловлено введением добавок, приводящих к орто-пара-конверсии или вступающих в химические реакции с позитронием. В наиболее чистом виде действие таких добавок может наблюдаться в газовой фазе, когда отсутствует сколько-нибудь заметная pick-off-аннигиляция, и укорачивание времени жизни орто-позитрония наблюдается на фоне собственного его значе-

\* В формуле (9) для пара-позитрония вместо  $\rho_0$  стоит множитель  $4 |\psi(0)|^2$ , поскольку здесь  $|\psi(0)|^2$  отвечает плотности электронов с антипараллельным позитрону спином, а их доля в многоэлектронной системе равняется в среднем  $1/4$ .

ния  $\tau_i^0$ . Тушение позитрония будет подробно рассматриваться ниже, в гл. VII, пока же мы ограничимся несколькими общими замечаниями о конверсии и химических реакциях позитрония.

Процесс орто-пара-конверсии  $^3S_1 \rightleftharpoons ^1S_0$  может происходить при взаимодействии позитрония с любыми парамагнитными частицами, обладающими суммарным электронным спином  $J \geq 1/2$ . Речь здесь идет не об уже упоминавшемся смешивании триплетного и синглетного ( $m = 0$ ) подсостояний магнитным полем, создаваемым близ парамагнитных частиц (этот эффект очень слабый), а о прямом взаимодействии спинов этих частиц и позитрония.

Простейшим вариантом такого взаимодействия является прямой спиновый обмен:



(спин электрона обозначен здесь стрелкой, спин позитрона — стрелкой с перекладиной), когда орто-пара-конверсия сопровождается поворотом спина парамагнитной частицы  $M$ ; более сложный вариант [47] связан с интерференцией обменного рассеяния (амплитуду которого обозначим через  $E$ ) и прямого рассеяния (с амплитудой  $D$ ) — соответственно с изменением и без изменения спина  $M$  или его проекции. Этот вариант иллюстрируется приводимой ниже схемой:

$$\begin{aligned} M\uparrow + \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow \uparrow + \downarrow \uparrow) &= D \left\{ \uparrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow \uparrow + \downarrow \uparrow) \right\} + E \frac{1}{\sqrt{2}}[\downarrow(\uparrow \uparrow)] - \\ &\quad ^3S_1(m=0) \\ &- E \frac{1}{\sqrt{2}}[\uparrow(\uparrow \uparrow)] = \uparrow(D-E) \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow \uparrow + \downarrow \uparrow) + \\ &\quad ^3S_1(m=0) \\ &+ \uparrow E \frac{1}{\sqrt{2}}(\downarrow \uparrow) + \downarrow E \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow \uparrow) \\ &\quad ^1S_0(m=0) \quad ^1S_0(m=1) \end{aligned} \quad (23)$$

и приводит, например, к орто-пара-конверсии позитрония под действием молекул кислорода, без перехода последних из триплетного в синглетное состояние. Если конвертирующий агент  $M$  не меняет спина в процессе конверсии, то отношение констант скорости пара-орто-превращения  $M + ^1S_0 \rightarrow M + ^3S_1(K_{13})$  и обратного орто-пара-превращения  $M + ^3S_1 \rightarrow M + ^1S_0(K_{31})$  определяется просто соотношением  $K_{13}/K_{31} = (2J_t + 1)/(2J_s + 1) = 3$ . Возможные варианты химических реакций позитрония уже перечислялись выше. Хотя в химическом отношении позитроний и является аналогом водорода, но в их превращениях имеется ряд кинетических и энергетических различий, обусловленных прежде всего малостью массы позитрония.

Поскольку собственная масса позитрония примерно в 919 раз меньше массы водорода, то скорость теплового движения атомов позитрония более чем в 30 раз превосходит скорость водородных атомов. Кроме того, свободные атомы позитрония должны несравненно легче, чем водородные, проникать туннельным образом сквозь потенциальные барьеры. Как было показано в [48, 49], и при непрерывном (максвелловском), и при дискретном (квантовом) распределении туннелирующих частиц по скоростям существует некая критическая температура  $T_q$ , ниже которой туннельный эффект начинает экспоненциально преобладать над надбарьерным (аррениусовским) взаимодействием.

Температура эта равняется

$$T_q = \frac{\hbar}{k\pi d} \sqrt{\frac{E}{m}}, \quad (24)$$

где  $k = 1,4 \cdot 10^{-16} \text{ эрг / град}$  — константа Больцмана;  $E$  — энергия активации реакции, т. е. высота потенциального барьера;  $d$  — эффективная ширина барьера;  $m$  — масса проникающей сквозь барьер частицы.

В зависимости от формы потенциального барьера наблюдается различный характер температурной зависимости констант скорости реакций  $K$  при  $T < T_q$ . При экартовском барьере  $\left( U = \frac{|E|}{\text{ch}^2 \frac{x}{d}} \right)$  температурная зависимость при  $T < T_q$  уже слабее экспоненциальной:  $K \sim T^2$ ; при параболическом барьере  $(U = E(1 - \frac{x^2}{d^2}))$  эта зависимость вовсе исчезает:  $K_{T < T_q} = \text{const}^*$ .

Итак,  $(T_q)_{\text{Ps}}/(T_q)_{\text{H}} = \sqrt{m_{\text{H}}/m_{\text{Ps}}} \approx 30$ , и даже если для водорода туннельный эффект начинает играть существенную роль лишь при самых низких температурах ( $T_q \approx 20 \div 50^\circ \text{K}$ ), то для свободного позитрония он будет преобладать практически всегда.

Возникают, однако, вопросы, можно ли рассматривать всегда позитроний как свободный атом; не оказывается ли он в конденсированной (особенно в жидкой) фазе прочно связанным, сольватированным, успевает ли произойти термализация позитрония до его вступления в химические реакции; не лимитирует ли диффузия наблюдаемую скорость уничтожения атомов позитрония.

Ответы на многие из этих вопросов оказываются различными для газовой, жидкой и твердой фаз, и в большинстве случаев такие ответы еще не даны, поскольку лишь совсем недавно появились первые исследования температурной зависимости скорости химического тушения позитрония (см. гл. VII).

\* При прямоугольном барьере всегда сохраняется аррениусовская зависимость  $K = Z \exp(-E/RT)$ , т. е. здесь не имеет смысла говорить об экспоненциальном преобладании надбарьерных или подбарьерных переходов.



Заметно различаться должны не только скорости, но и тепловые эффекты многих реакций позитрония и водорода. Качественно это очевидно из того обстоятельства, что даже в случае неизменности вида потенциальных кривых  $H-R$  и  $Ps-R$  частота нулевых колебаний для связи  $Ps-R$  должна быть гораздо больше, ибо для гармонического осциллятора частота  $\omega \sim \frac{1}{\sqrt{M}}$ , где  $M$ —приведенная масса. Соответственно энергия диссоциации  $Ps-R$  должна быть заметно меньше, чем для  $H-R$ , а потому замещение  $Ps + HM \rightarrow PsM + H$  оказывается всегда эндотермической реакцией, и многие реакции замещения и присоединения, экзотермические для атома водорода, могут оказаться менее экзотермическими или даже эндотермическими для позитрония.

Напротив, реакция окисления позитрония в газовой фазе оказывается энергетически гораздо выгоднее, чем окисление водорода — тепловой эффект экзотермического превращения  $H^+ + Ps \rightarrow e^+ + \frac{1}{2} H_2$  составляет  $Q = 6,77 + 4,45/2 \approx 9$  эв. В водных растворах теплота этой реакции должна, однако же, существенно уменьшиться, а то даже и стать отрицательной, поскольку энергия гидратации  $H^+$  ( $\sim 11$  эв) [50] гораздо больше, чем энергия гидратации позитрона (например, для электрона эта энергия равняется 1,75 эв — см. [51]).

Сильное различие масс протона и позитрона приводит иногда не только к количественному, но даже и к качественному различию структуры соединений водорода и позитрония. Так, например, гидрид позитрония  $PsH$  в отличие от  $H_2$  в принципе может рассматриваться не как двухатомная молекула, а как атом, в котором ядро (протон) окружено двумя электронными и одной позитронной оболочками (см. работы [52, 53]). По этой же причине переходы электрона между атомом позитрония и другим атомом нельзя рассматривать как адиабатические, т.е. не сопровождающиеся изменением расстояния между ядрами.

Приведенные здесь общие соображения надо будет иметь в виду при анализе в гл. VII имеющихся экспериментальных данных о тушении позитрония. Но прежде чем рассматривать это тушение, мы обратимся к замедлению позитронов и образованию позитрония, предпослав этим вопросам краткое описание основных путей экспериментального исследования аннигиляции позитронов.

## Глава III

### ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ НАБЛЮДЕНИЯ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ

К числу основных экспериментальных методов наблюдения аннигиляции позитронов относятся: определение вероятности  $3\gamma$ -аннигиляции; измерения времени жизни позитронов; исследования угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов.

Все эти методы базируются главным образом на применении схем совпадений для регистрации соответственно: 1) совпадений между тремя аннигиляционными  $\gamma$ -квантами; 2) запаздывающих совпадений между испусканием позитрона и последующей его аннигиляцией; 3) совпадений между двумя аннигиляционными  $\gamma$ -квантами в зависимости от угла их разлета.

Мы не будем вдаваться здесь в подробности устройства различных экспериментальных установок, описывать детали постановки опытов и обработки их результатов, — все это читатель найдет в оригинальных статьях, приводимых в списке литературы. Главное сейчас — показать, как те или иные характеристики аннигиляции проявляются в различных экспериментальных методах, как надо сочетать эти методы для разграничения различных путей аннигиляции.

В качестве основных источников позитронов в большинстве случаев используются  $\text{Cu}^{64}$  и особенно  $\text{Na}^{22}$ .

Максимальная энергия позитронов  $\beta^+$ -распада  $\text{Cu}^{64}$   $E_{\text{max}} = 0,65 \text{ Мэв}$ , период полураспада  $T_{1/2} = 12,8$  часа. Таким образом, здесь требуется частая замена источников. Однако преимуществом меди является возможность быстрого получения на реакторах источников любой конфигурации и высокой интенсивности. Содержание  $\text{Cu}^{63}$  в естественной смеси изотопов меди 69,1%, сечение реакции  $\text{Cu}^{63}(n\gamma)\text{Cu}^{64}$  на тепловых нейтронах равняется  $4,3 \pm \pm 0,2$  барн. Таким образом, при облучении меди в течение нескольких часов потоком тепловых нейтронов  $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}$  можно получить источник  $\text{Cu}^{64}$  с удельной активностью в сотни милликюри на грамм. Подобные источники бывают нужны для экспериментов по исследованию угловой корреляции, в которых применяются установки с высоким угловым разрешением и соответственно малой светосилой.

Схема распада  $\text{Na}^{22}$  показана на рис. 6. Период полураспада этого изотопа  $T_{1/2} = 2,58$  года, максимальная энергия позитронов в основной ветви распада равняется  $0,54 \text{ Мэв}$ . Помимо большой продолжительности жизни  $\text{Na}^{22}$  важнейшим преимуществом его использования является наличие метки времени, характеризующей момент испускания позитрона и дающей начало отсчета для измерений времени жизни позитронов. Такой меткой служит испускание  $\gamma$ -кванта с энергией  $1,28 \text{ Мэв}$ , отделенное от вылета позитрона временем меньше  $10^{-11} \text{ сек}$ .

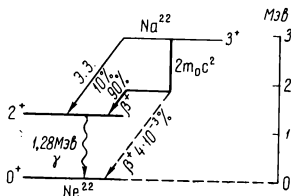


Рис. 6. Схема распада  $\text{Na}^{22}$

Изотоп  $\text{Na}^{22}$  доступен обычно в виде растворов  $\text{NaCl}$  с удельной активностью до  $\sim 1 \text{ мкюри} / \text{см}^3$ , источники готовятся испарением активных растворов на алюминиевой или слюдяной подложке (см., например, [54]), для большинства экспериментов бывает достаточно активностей, не превышающих нескольких десятков микроюри.

Более высокие активности часто нежелательны, ибо они сопряжены с чрезмерным фоном случайных совпадений. В самом деле, пусть счетчик 1 регистрирует ядерные  $\gamma$ -кванты с энергией  $1,28 \text{ Мэв}$ , а счетчик 2 — аннигиляционные  $\gamma$ -кванты с энергией  $0,5 \text{ Мэв}$ , и их загрузки равны соответственно  $N_1 = \mathcal{E}_1 \Omega_1 Q$  и  $N_2 = 2\mathcal{E}_2 \Omega_2 Q$ , где  $Q \text{ сек}^{-1}$  — мощность источника позитронов;  $\Omega_i$  — телесные углы видимости каждого из счетчиков;  $\mathcal{E}_i$  — эффективность регистрации попадающих в них квантов. Тогда скорость счета истинных совпадений  $C = 2\mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 \Omega_1 \Omega_2 Q$ , а скорость счета случайных совпадений  $R = 2N_1 N_2 \Delta\tau = 4 \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 \Omega_1 \Omega_2 Q^2 \Delta\tau$ , где  $\Delta\tau$  — разрешающее время схемы совпадений. Очевидно, отношение  $R/C = 2Q\Delta\tau$ , т. е. возрастает пропорционально мощности источника. Поэтому повышение скорости счета истинных совпадений лучше реализовать здесь за счет увеличения размеров счетчиков (рост  $\Omega$ ) или их эффективности относительно регистрации  $\gamma$ -квантов (рост  $\mathcal{E}$ ).

Положение несколько меняется при регистрации совпадений двух аннигиляционных  $\gamma$ -квантов, разлетающихся под заданным углом, близким к  $180^\circ$ . В этом случае, если загрузка каждого из двух расположенных по обе стороны источника идентичных счетчиков равняется  $N = \mathcal{E}\Omega Q$  (при  $\mathcal{E} \ll 1$ ), а скорость счета случайных совпадений  $R = 2N^2 \Delta\tau = 2\mathcal{E}^2 \Omega^2 Q^2 \Delta\tau$ , то скорость счета

истинных совпадений  $C = \mathcal{E}^2 \Omega Q$ , т. е. пропорциональна уже не  $\Omega^2$ , а  $\Omega$ . Поэтому  $R / C = 2\Omega Q \Delta t$ , и ввиду малости  $\Omega$  здесь можно работать с гораздо более мощными источниками, не боясь фона случайных совпадений.

Более подробные сведения о способах обработки результатов опытов со схемами совпадений, об их статистической точности и о вкладе случайных совпадений могут быть найдены в книге Гольданского, Куценко и Подгорецкого [55].

Детекторами  $\gamma$ -квантов в большинстве экспериментов по аннигиляции позитронов служат сцинтилляционные счетчики. В качестве сцинтилляторов используются активированный таллием NaJ или CsJ, а также органические люминофоры (стильбен, антрацен или пластики). Неорганические кристаллы вроде NaJ обладают большей эффективностью регистрации  $\gamma$ -квантов ( $\mathcal{E}$ ), но их время высвечивания ( $\sim 10^{-7}$  сек) примерно на два порядка больше, чем для органических люминофоров, и поэтому последние предпочтительнее для исследований аннигиляции в конденсированной фазе, где время жизни позитронов  $\sim 10^{-9} - 10^{-10}$  сек.

Толщина образцов, в которых происходит аннигиляция, или размер и давление соответствующих газовых мишеней выбираются так, чтобы свести к минимуму аннигиляцию на стенках мишени и за ее пределами, т. е. больше пробега позитронов с энергией 0,5—0,7 Мэв (150—250 мг / см<sup>2</sup>).

### Определение вероятности $3\gamma$ -аннигиляции ( $P_{3\gamma}$ )

Метод прямого наблюдения аннигиляции позитронов с испусканием трех  $\gamma$ -квантов путем регистрации  $3\gamma$ -совпадений был впервые применен Ричем [56] и затем развит де Бенедетти и Зигелем [57].

Типовая установка — расположение счетчиков и блок-схема радиоаппаратуры для определения скорости счета  $3\gamma$ -совпадений дана на рис. 7. Размещение трех счетчиков в одной плоскости вокруг источника позитронов, под углом  $120^\circ$  друг к другу, отвечает регистрации трех  $\gamma$ -квантов с одинаковой энергией — по 340 кэв. Сочетание быстрого ( $\Delta t \approx 10^{-8}$  сек) и медленного ( $\Delta t \approx 10^{-6}$  сек) элементов схемы совпадений и амплитудного анализатора импульсов, вырезающего энергию регистрируемого кванта в окрестности 340 кэв, позволяет уменьшить фон случайных совпадений. Величина этого фона определяется, когда один из счетчиков выведен из плоскости.

Подробные описания установок и схем даны в работах [23, 59, 60] и в книге Грина и Ли [13]. Скорость счета  $3\gamma$ -совпадений от источника в 100 мкюри в воде достигает  $\sim 0,1$  сек [61], при фоне случайных совпадений  $\sim 50\%$ .

Существуют и другие, уже не столь прямые, методы определения вероятности  $3\gamma$ -аннигиляции.

Таков, например, метод исследования спектра электронов от одиночных аннигиляционных  $\gamma$ -квантов, примененный еще в ранних работах Дейча [24, 25, 61] и наиболее подробно описанный Хейманном и др. [62].

Как говорилось в гл. II, для  $2\gamma$ -аннигиляции характерно испускание  $\gamma$ -квантов с жестко заданной энергией — 510 кэв, а для  $3\gamma$ -аннигиляции — наличие сплошного спектра (см. рис. 3). При регистрации квантов с энергией  $E_\gamma$  сцинтилляционным счетчиком

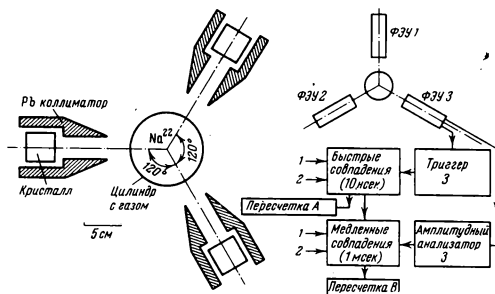


Рис. 7. Типовая установка для определения скорости счета  $3\gamma$ -совпадений [59]

наблюдается фотопик от электронов с энергией  $\sim E_\gamma$  и сплошной спектр комптоновских электронов с энергиями от нуля до  $(E_K)_{\max} = E_\gamma \frac{2E_\gamma}{2E_\gamma + m_0c^2}$  при  $E_\gamma = m_0c^2 = 510$  кэв,  $(E_K)_{\max} = \frac{2}{3} m_0c^2 = 340$  кэв.

Вид спектра, отвечающего практически только  $2\gamma$ -аннигиляции, поскольку он наблюдается в аргоне с добавкой 3% эффективного орто-пара-конвертора (окси азота), показан пунктирной кривой на рис. 8. В случае же чистого аргона, в котором около  $\frac{1}{3}$  всех позитронов образует позитроний, из них  $\frac{3}{4}$  — орто-позитроний, испытывающий  $3\gamma$ -аннигиляцию, фотопик электронов с энергией 510 кэв представлен слабее, а «долина» в области 300—430 кэв, наоборот, повышается (сплошная кривая на рис. 8).

Поскольку уменьшение вероятности  $3\gamma$ -аннигиляции происходит за счет увеличения вклада  $2\gamma$ -аннигиляции, определение  $P_{3\gamma}$  возможно и посредством наблюдения роста скорости счета  $2\gamma$ -совпадений вследствие тушения орто-позитрония. Таким методом Понд [63] исследовал действие магнитного поля и добавок NO на позитроний в газовой фазе.

Прямой переход от экспериментальных данных к абсолютной величине вероятности  $3\gamma$ -аннигиляции  $P_{3\gamma}$  потребовал бы во всех описанных выше методах определения эффективности счетчиков, их телесных углов относительно источника и ряда других характеристик установки, а также довольно громоздких расчетов

с использованием спектра квантов  $3\gamma$ -аннигиляции. Однако все эти процедуры оказываются излишними, коль скоро можно сопоставить экспериментальные данные для веществ, в которых  $P_{3\gamma}$  подлежит определению, и для таких веществ, в которых позитроний заведомо не образуется, аннигиляция же происходит лишь

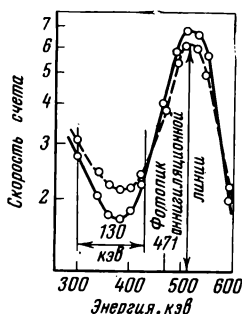


Рис. 8. Спектры электронов от одиночных аннигиляционных  $\gamma$ -квантов в аргоне с добавкой 3% NO ( $2\gamma$ -аннигиляция — пунктирная кривая) и в чистом аргоне (сплошная кривая — появление  $3\gamma$ -аннигиляции) [62]

путем свободных или квазисвободных соударений позитронов с электронами, так что, согласно [3]

$$P_{3\gamma} = 3 \frac{\lambda_t^0}{\lambda_s^0} = \frac{1}{.372}.$$

Если учитывать все упоминавшиеся выше, в гл. II, пути превращения позитронов, то вероятность  $3\gamma$ -аннигиляции выражается в виде:

$$P_{3\gamma} = \frac{3}{4} P \frac{\lambda_t^0 (\lambda_s^0 + \Lambda + 4K)}{(\lambda_t^0 + \Lambda + K) (\lambda_s^0 + \Lambda + 3K) - 3K^2} +$$

$$+ 3 \frac{\lambda_t^0}{\lambda_s^0} \left\{ (1 - P) + \frac{1}{4} P \cdot \frac{\lambda_{ox}}{\lambda_s^0 + \Lambda + 3K} + \right.$$

$$\left. + \frac{3}{4} P \frac{\lambda_{ox} (\lambda_s^0 + \Lambda + 4K)^2}{(\lambda_s^0 + \Lambda + 3K) [(\lambda_t^0 + \Lambda + K) (\lambda_s^0 + \Lambda + 3K) - 3K^2]} \right\}, \quad (25)$$

где  $P$  — вероятность образования позитрония;  $\Lambda = \lambda_{ox} + \lambda_p + \lambda_a$ ;  $K$  — константа скорости орто-пара-конверсии (обозначенная как  $K_{31}$  на стр. 23);  $\lambda_p$ ,  $\lambda_{ox}$  и  $\lambda_a$  — константы скорости соответственно pick-off-аннигиляции, окисления и совокупности других химических реакций позитрония.

Первый член в (25) характеризует  $3\gamma$ -аннигиляцию орто-позитрония, второй член (в фигурных скобках) — вклад всех других вариантов аннигиляции, с испусканием трех  $\gamma$ -квантов.

Поскольку практически во всех случаях  $\lambda_s^0 + \Lambda \gg K$ , выражение (25) существенно упрощается:

$$P_{3\gamma} \approx \frac{3}{4} P \frac{\tau_t}{\tau_t^0} + \frac{1}{372} \left\{ (1 - P) + P \frac{\lambda_{ox}}{\lambda_s^0 + \Lambda} \left[ \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \frac{\lambda_s^0 + \Lambda}{\lambda_t^0 + \Lambda} \right] \right\}, \quad (26)$$

а с учетом того, что обычно  $\lambda_{ox} \ll \lambda_s^0$  оно приобретает вид:

$$P_{3\gamma} \approx \frac{3}{4} P \frac{\tau_t}{\tau_t^0} + \frac{1}{372} (1 - P), \quad (27)$$

где  $\tau_t^0 = 1,4 \cdot 10^{-7}$  сек, а  $\tau_t = [\lambda_t^0 + \Lambda + K]^{-1}$  — фактическое время жизни орто-позитрония, укороченное различными процессами тушения.

Очевидно, уменьшение  $P_{3\gamma}$  может быть обусловлено как снижением  $P$  — так называемым ингибированием образования позитрония, так и уменьшением  $\tau_t$ , т. е. тушением орто-позитрония.

Неразличимость ингибирования и тушения — слабая сторона всех методов изучения аннигиляции позитронов, основанных на определении вероятности  $3\gamma$ -аннигиляции.

### Измерение времени жизни позитронов

Наблюдение запаздывающих совпадений между  $1,28$  Мэв ядерным  $\gamma$ -квантом и  $0,51$  Мэв аннигиляционным  $\gamma$ -квантом было положено в основу доказательства существования позитрония в газовой фазе еще в первых классических работах Дейча [64, 24, 25].

Изучая аннигиляцию в таких газах, как кислород, азот, фреон, Дейч показал наличие трех компонент временного спектра гибели позитронов, трех констант скорости этой гибели — назовем их  $\lambda$ ,  $\lambda'$  и  $\lambda''$  — из коих наибольшая отвечала столь быстрому уничтожению позитронов, что оно уже не могло детально исследоваться, другая была пропорциональна давлению газа, третья же от давления не зависела. Вклад разных компонент аннигиляции в трех названных выше газах резко различался — в кислороде не удалось обнаружить независимой от давления компоненты, между тем, в азоте и фреоне эта компонента проявлялась весьма ярко (см. рис. 9), однако полностью исчезала при добавлении нескольких процентов окиси азота NO.

Все эти результаты Дейча находят естественное объяснение в рамках картины образования позитрония и его орто-пара-конверсии. В самом деле, пусть позитроны, замедлившись без потерь в течение пренебрежимо короткого времени до тех энергий, при которых эффективно возникает позитроний (см. гл. IV, V), образуют с вероятностью  $P$  атомы  $1S$ -позитрония. Тогда в начальный

момент времени вероятность наличия свободного медленного позитрона  $P_f(0) = 1 - P$ , вероятность образования триплетного позитрония  $P_t(0) = \frac{3}{4} P$ , аналогичная величине для синглетного позитрония  $P_s(0) = \frac{1}{4} P$ . В предположении, что в дальнейшем возможны только аннигиляция и орто-пара-конверсия, имеем систему кинетических уравнений типа рассмотренной в свое

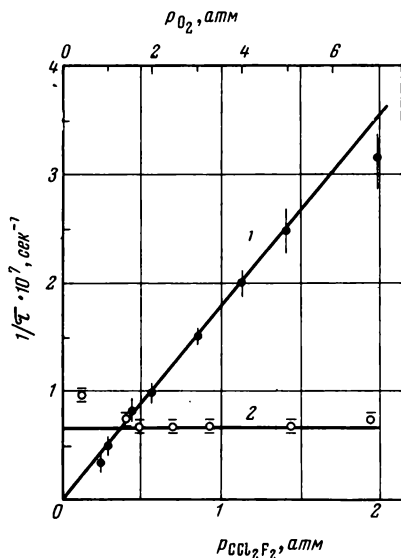


Рис. 9. Зависимость времени жизни позитронов в кислороде (1) и фреоне (2) от давления газа [25]

время в связи с обсуждением проблемы существования  $2S$ -позитрония Диксоном и Трэнором [65].

$$\left. \begin{aligned} \frac{dP_f}{dt} &= -\lambda_f P_f, \\ \frac{dP_t}{dt} &= 3KP_s - (K + \lambda_t^0) P_t, \\ \frac{dP_s}{dt} &= KP_t - (3K + \lambda_s^0) P_s, \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

где  $\lambda_f$  — константа скорости «свободной аннигиляции», а все другие константы уже определены ранее.

Решение системы (28) имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} P_f(t) &= (1 - P) e^{-\lambda_f t}, \\ P_t(t) &= A_t e^{-\lambda' t} + B_t e^{-\lambda'' t}, \\ P_s(t) &= A_s e^{-\lambda' t} + B_s e^{-\lambda'' t}, \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

причем  $\lambda' = \alpha + \sqrt{\alpha^2 - \beta^2}$ ;  $\lambda'' = \alpha - \sqrt{\alpha^2 - \beta^2}$ ;  $\alpha = 2K + (\lambda_s^0 + \lambda_t^0) / 2$ ;  $\beta^2 = K\lambda_s^0 + \lambda_s^0 \lambda_t^0 + 3K\lambda_t^0$ , а константы  $A_s$ ,  $A_t$ ,  $B_s$



и  $B_t$  равняются:

$$A_t = 3/4 P \frac{\lambda'' - \lambda_t^0}{\lambda'' - \lambda'}; \quad B_t = 3/4 P \frac{\lambda_t^0 - \lambda'}{\lambda'' - \lambda'}; \quad A_s = 1/4 P \frac{\lambda'' - \lambda_s^0}{\lambda'' - \lambda'}$$

$$\text{и } B_s = 1/4 P \frac{\lambda_s^0 - \lambda'}{\lambda'' - \lambda'}.$$

Константы  $\lambda_s^0$  и  $\lambda_t^0$  не зависят от давления газа; константа  $K$  в кислороде пропорциональна общему давлению, в чистых азоте и фреоне  $K = 0$ , при добавлении NO величина  $K$  пропорциональна концентрации добавки; наконец, константа  $\lambda_f$  определяется формулой (2):

$$\lambda_f = \sigma_D v n_e = 7,5 \cdot 10^{-15} n_e = 2 \cdot 10^5 Z_M P_{\text{атм}} \text{ сек}^{-1}, \quad (30)$$

где  $n_e$  ( $\text{см}^{-3}$ ) — концентрация электронов;  $Z_M$  — число электронов в молекуле газа;  $P_{\text{атм}}$  — давление в атмосферах (при комнатной температуре).

Свободная аннигиляция дает компоненту временного спектра позитронов, с константой скорости гибели  $\lambda_f$ , пропорциональной давлению газа. Что же касается констант  $\lambda'$  и  $\lambda''$ , то их характеристики зависят от соотношения  $\lambda_s^0$ ,  $\lambda_t^0$  и  $K$ . Ясно, что всегда  $\lambda_s^0 \gg \lambda_t^0$ . При этом возможны три предельных случая:

$$\left. \begin{aligned} 1) \lambda_t^0 \gg K: P_t(t) &= \frac{3}{4} P e^{-\lambda_t^0 t}, \quad P_s(t) = \frac{1}{4} P e^{-\lambda_s^0 t}; \\ 2) \lambda_s^0 \gg K \gg \lambda_t^0: P_t(t) &= \frac{3}{4} P e^{-Kt}, \quad P_s(t) = \frac{1}{4} P e^{-\lambda_s^0 t}; \\ 3) K \gg \lambda_s^0: P_t(t) &= \frac{3}{4} P e^{-\frac{1}{4} \lambda_s^0 t}, \quad P_s(t) = \frac{1}{4} P e^{-\frac{1}{4} \lambda_s^0 t}. \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

Гибель позитронов с константой скорости  $\lambda_s^0$  (или  $1/4 \lambda_s^0$ ), как слишком быстрая, не могла быть детально исследована в опытах Дейча. Первый из рассмотренных предельных случаев отвечает чистым азоту и фреону — здесь удалось наблюдать компоненту аннигиляции с независимым от давления временем жизни  $\tau_t^0 = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ сек}$ .

Два других случая (точнее — второй из трех наших предельных случаев) реализовались в опытах Дейча с кислородом и с газами с добавкой окиси азота — компонента с постоянным временем аннигиляции  $\tau_t^0$  подвергалась полному тушению.

Возможны, конечно, и более сложные случаи, когда наряду с конверсией надо учитывать другие процессы тушения орто-позитрония. Однако уже на приведенном простейшем примере видно, что наблюдение временного спектра аннигиляции позитронов, опре-

деление интенсивности и времени жизни долгоживущей компоненты этого спектра позволяют разграничить эффекты, связанные с ингибированием образования позитрония и его тушением. Чистое

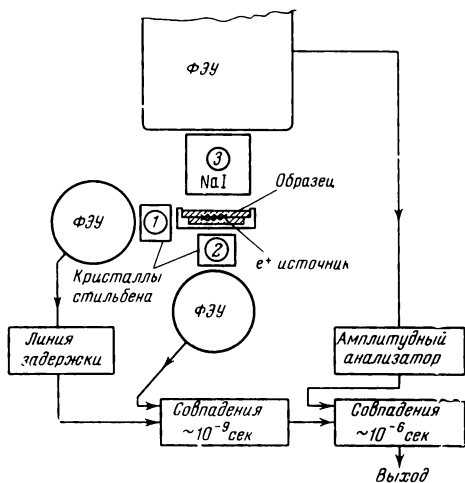


Рис. 10. Схема регистрации запаздывающих совпадений по Беллу и Грэму [66]

было положено сочетание быстрого ( $\Delta t \sim 10^{-9}$  сек) и медленного ( $\Delta t \sim 10^{-6}$  сек) элементов совпадений. С помощью быстрого элемента регистрировались запаздывающие совпадения двух  $\gamma$ -квантов в счетчиках 1 и 2 безотносительно к их энергии, тогда как на вход медленного элемента подавались импульсы совпадений с выхода быстрой части схемы и выделенные амплитудным анализатором импульсы от  $\gamma$ -кванта с энергией 0,51 Мэв (счетчик 3). В результате отбирались случаи, когда счетчик 1 регистрировал 1,28 Мэв кванты, а счетчик 2 — парные к детектируемым счетчиком 3 аннигиляционные  $\gamma$ -кванты.

С помощью такой установки авторы [66] обнаружили наличие двух компонент временного спектра аннигиляции позитронов: короткопериодной — со временем жизни  $\tau_1$  ( $\sim 10^{-10}$  сек) и интенсивностью  $I_1$  и долгопериодной — со временем жизни  $\tau_2$  ( $\sim 3 \times 10^{-9}$  сек) и интенсивностью  $I_2$ . Короткопериодная или  $\tau_1$ -компонента была отождествлена со свободной аннигиляцией позитронов и гибелью пара-позитрония, а долгопериодная или  $\tau_2$ -компонента — с аннигиляцией орто-позитрония, ускоренной на два порядка и более вследствие pick-off-аннигиляции (в работе [66] было, кстати, впервые обнаружено и уменьшение  $\tau_2$  с понижением температуры). В таком случае  $I_2 = 3/4 P$ .

В большинстве последующих работ по изучению времени жизни позитронов в конденсированной фазе также использовались

ингибирование отвечает уменьшению предэкспоненциального множителя в  $P_t(t)$ , чистое тушение орто-позитрония — увеличению показателя экспоненты.

Начало детальных исследований временного спектра аннигиляции позитронов в конденсированной фазе положила работа Белла и Грэма [66], по существу, впервые продемонстрировавших образование позитрония во многих жидкостях и аморфных твердых телах.

В основу использованной в этой работе схемы совпадений (см. рис. 10)

схемы запаздывающих совпадений с малыми разрешающими временами типа Белла [67], в которых был дополнительно введен конвертор «время — амплитуда», трансформирующий промежуток времени между импульсами от 1,28 и 0,51 Мэв  $\gamma$ -квантов в импульсе с амплитудой, пропорциональной длительности указанного промежутка. Регистрация временного спектра аннигиляции производится при этом с помощью многоканального амплитудного анализатора, как это описано, например, в книге Грина и Ли [13] или в работе [68].

Здесь надо вкратце пояснить вид получающихся на опыте кривых временного распределения аннигиляции позитронов (или кривых совпадений), т. е. зависимости скорости счета двойных совпадений от вводимой в один из каналов задержки. Наличие конечного разрешающего времени схемы совпадений  $\Delta\tau$  приводит к тому, что даже при регистрации мгновенного совпадения (например, совпадения между двумя аннигиляционными квантами,

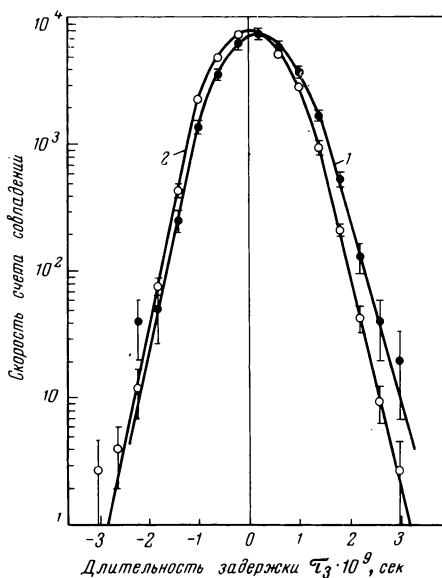


Рис. 11. Кривая мгновенных совпадений (1) и запаздывающих совпадений от аннигиляции в алюминии (2) ( $\tau = 1,5 \times 10^{-10}$  сек;  $\Delta\tau = 1,5 \cdot 10^{-9}$  сек) по Беллу и Грэму [66]

испускаемыми, естественно, в один и тот же момент времени) кривая совпадений выразится не  $\delta$ -функцией, а гауссовской кривой с полушириной (шириной на половине максимума), равной  $\Delta\tau$ . Регистрация совпадения двух квантов, один из которых испускается со средним временем задержки  $\tau_1 < \Delta\tau$ , дает слегка асимметричную кривую совпадений, максимум которой смещен на  $\tau_1$  по сравнению с максимумом кривой мгновенных совпадений. Иллюстрацией сказанному может служить взятый из работы Белла и Грэма [66] рис. 11, где показаны кривая мгновенных совпаде-

ний и кривая совпадений для аннигиляции в алюминии ( $\tau_1 \approx 1,5 \times 10^{-10}$  сек;  $\Delta\tau \approx 1,5 \cdot 10^{-9}$  сек).

Если среднее время запаздывания второго кванта соизмеримо с разрешающим временем схемы совпадений  $\Delta\tau$  или превышает его, кривая совпадений становится резко асимметричной, а сдвиг

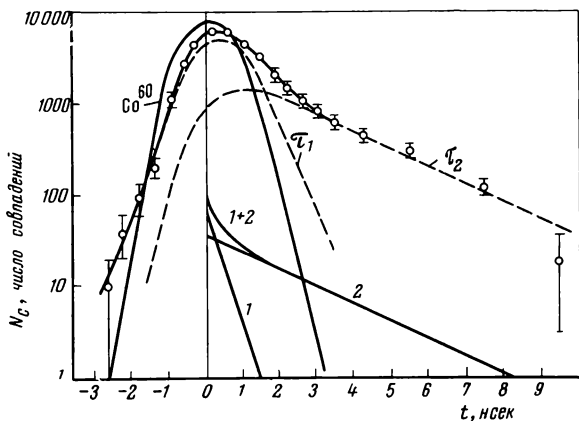


Рис. 12. Кривые временного распределения аннигиляции позитронов в полистироле [66]

Прямые — данные эксперимента (кривая с точками), разложение на  $\tau_1$ - и  $\tau_2$ -компоненты и кривая мгновенных совпадений ( $Co^{60}$ )

максимума оказывается уже гораздо меньшим, чем среднее время запаздывания. В этом случае среднее время запаздывания легче всего определить по «хвосту» кривой совпадений, т. е. наклону зависимости: логарифм скорости счета совпадений — время задержки при больших временах задержки.

Как правило, однако, столь большие времена задержки испускания аннигиляционного  $\gamma$ -кванта наблюдаются не в чистом виде, а в качестве одной из компонент сложного временного спектра аннигиляции позитронов. Разделение спектра позитронов на эти компоненты требует проведения расчетов, общие принципы которых изложены в монографии [55] (гл. VI, § 9) и статьях [69, 69a]. Время жизни долгоживущей компоненты  $\tau_2$  определяется по «хвосту» кривой совпадений; экстраполяция кривой распада этой компоненты назад к малым временам задержки, с поправками на форму кривой мгновенных совпадений, позволяет выделить ее из спектра и определить (по площади под кривой) интенсивность долгоживущей компоненты  $I_2$ .

На рис. 12 показана кривая временного распределения аннигиляции позитронов в полистироле, взятая из работы [66]:  $I_1 = 64\%$ ,  $\tau_1 = 0,37 \cdot 10^{-9}$  сек,  $I_2 = 36\%$ ,  $\tau_2 = 2,3 \cdot 10^{-9}$  сек. В нижней части

рисунка отдельно показаны соответствующие этому случаю идеализированные характеристики экспоненциального убывания со временем числа позитронов (1, 2 и 1 + 2), которые наблюдались бы при бесконечно коротком разрешающем времени схемы совпадений.

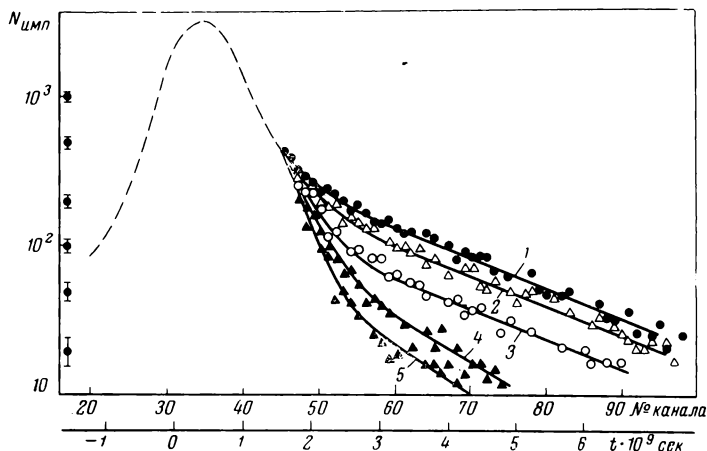


Рис. 13. Кривые временного распределения аннигиляции позитронов в бензоле (1), бензольных растворах иодбензола: 0,004 М (2), 0,02 М (3), 0,34 М (4) и в иодбензоле (5) [70]

В свете сказанного выше очевидно, что чистое ингибирование образования позитрония, дающего основной вклад в долгоживущую  $\tau_2$ -компоненту, должно проявиться в снижении «хвоста» кривой совпадений, уменьшении площади под этой кривой, без изменения ее наклона. Тушение же позитрония должно привести к более крутому падению кривой  $I_2(t)$ , без изменения площади под кривой\*.

Оба этих случая иллюстрируются на рис. 13 и 14 примерами, взятыми из работы [70], — ингибирование образования позитрония в бензоле добавками иодбензола (рис. 13) и тушение позитрония в воде добавками окислителя — бихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  (рис. 14).

Улучшение разрешающего времени схем совпадений до  $\Delta t = (0,2-0,5) \cdot 10^{-9}$  сек (см., например, [68]) позволило наблюдать в последнее время еще более тонкие особенности временного спектра аннигиляции позитронов, выделить третью компоненту этого спектра (ранее наблюдавшуюся лишь в жидком гелии [71, 72]) для многих полимеров, глицерина и плавленого кварца [73–75], а также для аргона и смесей аргона с азотом [76]. В случае конден-

\* На стр. 108 будет отдельно рассмотрен вариант «кажущегося» ингибирования, когда быстрое тушение части образующихся атомов позитрония воспринимается, как уменьшение  $I_2$  без изменения  $\tau_2$ .

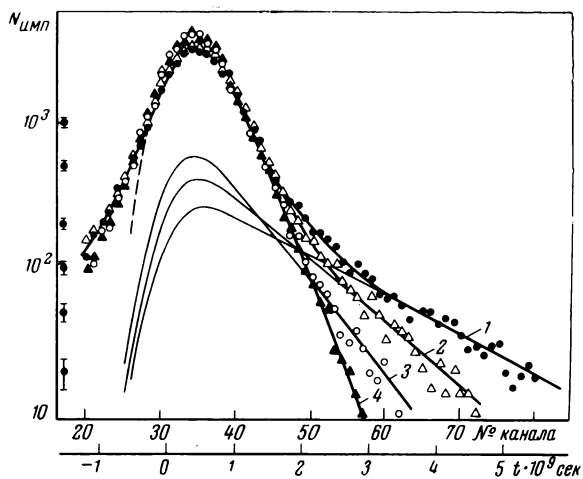


Рис. 14. Кривые временного распределения аннигиляции позитронов в воде (1) и водных растворах  $K_2Cr_2O_7$ : 0,005 М (2), 0,015 М (3) и 0,025 М (4) [70]

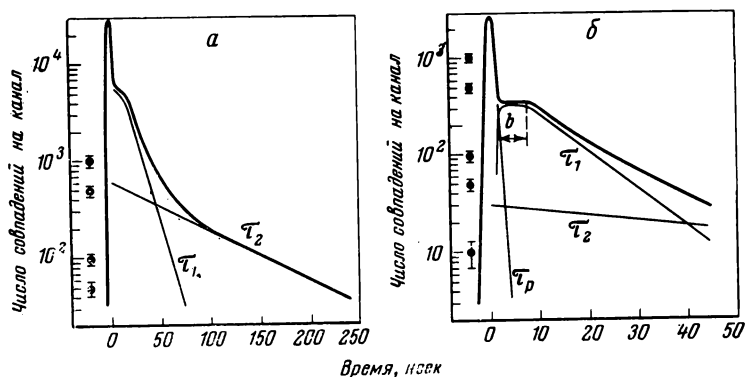


Рис. 15. Кривые временного распределения аннигиляции позитронов в чистом аргоне [76]

а — давление аргона 17,2 атм, время эксперимента 1223 мин,  $\tau_1 = 11,4$  нсек;  $\tau_2 = 83,7$  нсек; б — давление аргона 16,8 атм, время эксперимента 928 мин; в — ширина плеча,  $\tau_1 = 11,4$  нсек,  $\tau_2 = 83,7$  нсек,  $\tau_p = 0,625$  нсек — предельное «мгновенное время», возможное для измерения и полученное экстраполяцией времени жизни синглетного позитрония

сированной фазы третья — наиболее короткоживущая — компонента отождествляется предположительно [75] с образованием  $Ps^-$ . В газах же эта дополнительная компонента проявляется как «плечо» (см. рис. 15), укорачивающееся обратно пропорционально давлению и интерпретируемое [76] как время замедления позитронов до выхода под щель Оре, где их де-бройлевская длина волны становится соизмеримой с атомными размерами и происходит квазисвободная аннигиляция.

### Угловая корреляция аннигиляционных $\gamma$ -квантов

Первые опыты по наблюдению отклонений углов разлета двух аннигиляционных  $\gamma$ -квантов от  $180^\circ$  были выполнены еще в 1948 г. Власовым и Цирельсоном [77] и интерпретированы Померанчуком [78] как метод определения эффективной скорости позитронов и электронов при их квазисвободной аннигиляции (в соответствии с соотношениями (6) — (8)). Более детальное изложение путей обработки экспериментальных результатов и теоретических основ метода было дано в работе де Бенедетти с сотр. [79].

Типовая схема экспериментальной установки для наблюдения угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов (из работы [79a]) показана на рис. 16.

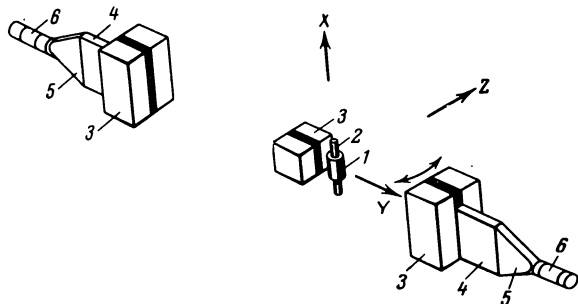


Рис. 16. Типовая схема установки для наблюдения угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов [79]

1 — источник позитронов; 2 — образец; 3 — коллиматор;  
4 — сцинтиллятор; 5 — светопровод; 6 — ФЭУ

Задача опытов состоит в том, чтобы, наблюдая зависимость скорости счета совпадений  $C$  от угла поворота ( $\theta$ ) счетчика 1 относительно оси  $Y$  в плоскости  $YOZ$ , получить затем из этой зависимости функцию  $\rho(p)$  распределения центров тяжести аннигилирующих пар (или электронов, если можно пренебречь движением позитрона) по  $Z$ -й составляющей импульса  $p$  (которые

для простоты будем выражать в единицах  $m_0 c^2$ ) \*. Полная задача восстановления импульсного распределения электронов (или пар) из угловой корреляции  $\gamma$ -квантов рассмотрена в [80]. Эта задача существенно упрощается, если выполняется условие  $p_{\max} \ll \frac{l}{d}$ , где  $p_{\max}$  — максимальное значение импульса, край импульсного распределения;  $d$  — расстояние от источника позитронов до счетчика  $\gamma$ -квантов, а  $l$  — длина расположенных перед счетчиками коллимирующих щелей в плоскости  $XOY$  (которая, как правило, значительно больше ширины щелей в плоскости  $YOZ$ ). В этом случае на вид кривых угловой корреляции влияет действительно  $Z$ -я составляющая импульса, и тогда кривая импульсного распределения по оси  $Z$  получается просто дифференцированием кривой угловой корреляции:

$$C(\theta) = A \int_0^\infty \rho(p) p dp; \quad \rho(p) = \frac{1}{A\theta} \cdot \frac{dC(\theta)}{d\theta}, \quad (32)$$

где  $A$  — константа, учитывающая геометрию опыта.

Легко, например, убедиться, что фермиевскому распределению импульсов:

$$\rho(p) = \begin{cases} \text{const} & \text{при } p^2 \leq p_{\max}^2, \\ 0 & \text{при } p^2 > p_{\max}^2 \end{cases}$$

отвечает параболическая кривая угловой корреляции:

$$C(\theta) \sim p_{\max}^2 - \theta^2,$$

переходящая при больших углах в плато фона случайных совпадений.

Обычным значениям энергии электронов в несколько киловольт соответствует ширина кривых углового распределения в несколько миллирадиан, что и задает необходимую точность изучения угловой корреляции. Однако при образовании позитрония в кривых углового распределения возникает так называемая узкая компонента, впервые обнаруженная Стюартом [81] для тефлона. Эта узкая компонента обязана своим происхождением медленным атомам пара-позитрония, полной термализации которого при комнатной температуре отвечало бы, согласно [8], отклонение угла разлета двух аннигиляционных  $\gamma$ -квантов от  $180^\circ$  всего на  $\theta \approx 0,5 \text{ мрад}$ . Таким образом, образование позитрония, в принципе, может быть зафиксировано по виду кривых угловой корреляции. Такая

\* Иногда распределение импульсов выражают также в виде  $N(p) = 4\pi p^2 \rho(p)$ , умножая используемую здесь функцию одномерного распределения  $\rho(p)$  (функцию плотности импульсного распределения) на площадь сферы в импульсном пространстве. Такой простой переход от  $\rho(p)$  к  $N(p)$  предполагает сферическую симметрию импульсного распределения.



возможность особенно существенна для исследований аннигиляции позитронов в парамагнитных средах, характеризующихся быстрой орто-пара-конверсией (например, в случае газов — для NO, кислорода и т. п.). В соответствии с (31) долгоживущая компонента, связанная с аннигиляцией орто-позитрония, вообще исчезает в таких условиях, и время жизни  $\tau_{ps} \rightarrow 4\tau_s^0 = 5 \cdot 10^{-10}$  сек. С другой стороны, появление долгоживущей компоненты во временном спектре аннигиляции позитронов, как мы увидим дальше, не обязательно обусловлено образованием позитрония. Поэтому методы измерения времени жизни позитронов могут иногда оказаться неэффективными для обнаружения позитрония, для доказательства и количественного установления его образования. Исследование же кривых угловой корреляции и в этих случаях позволяет выделить долю образования позитрония по вкладу узкой компоненты.

Эти кривые чувствительны и к различным превращениям позитрония. Орто-пара-конверсия приводит к увеличению вклада пара-позитрония в  $2\gamma$ -аннигиляцию, т. е. к усилению узкой компоненты, тогда как pick-off-процесс и разные химические реакции орто-позитрония дают  $2\gamma$ -аннигиляцию с относительно большими углами разлета. При этом относительный вклад узкой компоненты ослабевает — его надо отнести уже не к  $(1 - P_{3\gamma})$  (т. е. за вычетом  $3\gamma$ -аннигиляции), а практически к единице. Если же pick-off-аннигиляция и химические реакции происходят с такой большой скоростью, что захватывают и атомы пара-позитрония, то это сказывается в ослаблении уже не только относительного, но и абсолютного вклада узкой компоненты — ее «перекачке» в широкую компоненту кривых угловой корреляции.

Таким образом, наблюдения угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов позволяют различить разные варианты превращений атомов позитрония.

В литературе предложено два основных метода обработки результатов подобных наблюдений. Первый из этих методов развит в работах де Зафра [82, 83]. Изменение вклада узкой компоненты в системе 2 по сравнению с системой 1 определяется в данном случае посредством вычитания ординат двух корреляционных кривых, нормализованных по площади.

Так, например, на рис. 17 приведены данные [82] для корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов в нафталине при двух температурах — 28 и 86° С. Плавление нафталина сопровождается резким повышением вероятности образования позитрония, а соответственно и увеличением вклада узкой компоненты кривых угловой корреляции. Качественно о таком увеличении можно судить просто по возрастанию скорости счета совпадений в максимуме (пике) нормализованных по площади корреляционных кривых (см. рис. 18). В качестве количественной меры де Зафра использует процентное отношение площадей положительной части (центрального пика

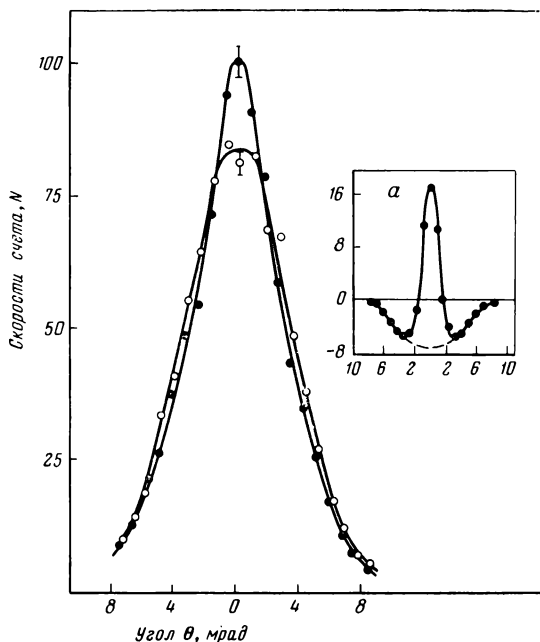


Рис. 17. Кривые угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов для нафталина [82] при 28 (○) и 86° С (●), нормированные к одинаковой площади (ширина щели 1,14 мрад)

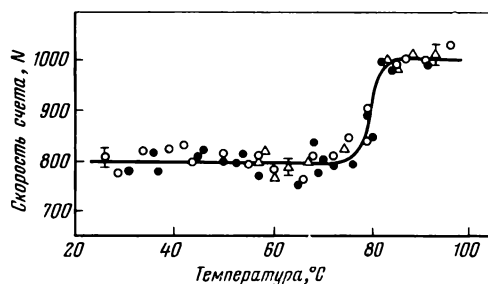


Рис. 18. Скорость счета совпадений в максимуме (пике) нормализованных по площади кривых угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов в зависимости от температуры нафталина [82] (ширина щели 1,14 мрад). Точка плавления 81° С

Точка ○, ● и Δ относятся к разным сериям измерений

разностной кривой  $a$ , показанной в правой части рис. 17 (и полученной вычитанием ординат кривой для  $28^\circ \text{C}$  из ординат кривых для  $86^\circ \text{C}$ ), к площади исходных корреляционных кривых. Это отношение, обозначаемое  $\alpha$ , есть, очевидно, разность процентного вклада узкой компоненты аннигиляционных кривых ( $I_N$ ) в сравниваемых системах 1 и 2:

$$\alpha = \Delta I_N = I_{N_2} - I_{N_1}. \quad (33)$$

Величина  $I_N$  определяется произведением вероятностей образования позитрония ( $P$ ) и его распада с испусканием двух  $\gamma$ -квантов ( $P_{2\gamma}^{\text{Ps}}$ ):  $I_N = PP_{2\gamma}^{\text{Ps}}$ ; если вся долгоживущая компонента ( $I_2$ ) связана с позитронием, то  $I_N = \frac{4}{3} I_2 P_{2\gamma}^{\text{Ps}}$ . Таким образом, оказывается возможным сопоставление временного спектра аннигиляции позитронов и кривых угловой корреляции, о чем еще будет сказано ниже.

Другой метод обработки корреляционных кривых был предложен Трумпю [84]. Этот метод состоит в восстановлении в соответствии с формулой (32) вида функции плотности импульсного распределения  $\rho(p)$  по форме корреляционной кривой  $C(\theta)$ . При этом принимается, что для широкой компоненты характерно постоянство  $\rho(p)$  от нуля до  $p_0 = 5 \text{ мрад}$ .

В соответствии с этим предположением всякое превышение  $\rho(p)$  в области малых импульсов ( $p < 5 \text{ мрад}$ ) над значением  $\rho_0$  считается обусловленным вкладом узкой компоненты:

$$I_N = P_{2\gamma}^{\text{Ps}} \frac{\int_0^{p_0} [\rho(p) - \rho_0] p^2 dp}{\int_0^\infty \rho(p) p^2 dp}. \quad (34)$$

Таким образом, изменение вклада узкой компоненты  $\Delta I_N$  получается по методу Трумпю сопоставлением плотностей импульсных распределений центров тяжести аннигилирующих пар (или электронов) в сравниваемых системах 1 и 2.

Выше уже было упомянуто главное преимущество наблюдений угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов — возможность выделения разных механизмов превращений позитрония.

Такая возможность наиболее существенна для различения и противопоставления конверсии (усиление узкой компоненты) и окисления позитрония (уширение углового распределения) — двух процессов, характерных для многих парамагнитных ионов переменной валентности и приводящих (оба) к тушению ортопозитрония, укорачиванию времени жизни  $\tau_2$  долгоживущей компоненты временного спектра.

Анализ влияния этих процессов как на  $I_N$ , так и на  $\tau_2$ , сравнение временных спектров и корреляционных кривых аннигиляции приведены в работе [85], в которой рассмотрены три случая:

а) общий — наличие как конверсии, так и окисления, соответствующий кинетическим уравнениям типа (28), но с добавочными членами, а именно:

$$\frac{dP_t}{dt} = 3KP_s - (K + \lambda_t^0 + \lambda_p + \lambda_{ox}) P_t, \quad (35)$$

$$\frac{dP_s}{dt} = KP_t - (3K + \lambda_s^0 + \lambda_p + \lambda_{ox}) P_s;$$

б) чисто конверсионный ( $\lambda_{ox} = 0$ );

в) чисто окислительный ( $K = 0$ )\*.

Решение уравнений (35) приводит для общего случая к следующим выражениям:

$$\Delta I_N = \frac{I_2}{3} \left\{ \frac{\lambda_s^0 [4K + \lambda_t^0 + \lambda_p + \lambda_{ox}]}{K(3\lambda_t^0 + 4\lambda_p + 4\lambda_{ox} + \lambda_s^0) + L} - \frac{\lambda_s^0}{\lambda_s^0 + \lambda_p} \right\}, \quad (37)$$

где  $L = (\lambda_t^0 + \lambda_p + \lambda_{ox})(\lambda_s^0 + \lambda_p + \lambda_{ox})$ , и

$$\frac{1}{\tau_2} = \kappa - \sqrt{\kappa^2 - (\lambda_t^0 + \lambda_p + \lambda_{ox})(3K + \lambda_s^0 + \lambda_p + \lambda_{ox}) - K(\lambda_s^0 + \lambda_p + \lambda_{ox})}, \quad (38)$$

где  $\kappa = \frac{1}{2} [4K + \lambda_s^0 + \lambda_t^0 + 2(\lambda_p + \lambda_{ox})]$  (причем здесь предполагается, что скорость аннигиляции образующихся вследствие окисления свободных позитронов бесконечно велика).

Из (36) и (37) легко получить и соответствующие выражения для чистых конверсионного (б) и окислительного (в) случаев.

Максимальное увеличение вклада узкой компоненты (при бесконечной скорости конверсии  $K \rightarrow \infty$ ) составляет

$$\Delta I_N = \frac{I_2}{\left(1 + 4 \frac{\lambda_p}{\lambda_s^0}\right) \left(1 + \frac{\lambda_p}{\lambda_s^0}\right)}, \quad (39)$$

\* При использовании системы кинетических уравнений (35) входящий в (34) множитель  $P_{2\gamma}^{Ps}$  — вероятность аннигиляции позитрония с испусканием двух  $\gamma$ -квантов определяется как:

$$P_{2\gamma}^{Ps} = \int_0^\infty \lambda_s^0 P_s dt = \lambda_s^0 \left( \frac{A_s}{\lambda'} + \frac{B_s}{\lambda''} \right), \quad (36)$$

где величины  $A_s$ ,  $B_s$ ,  $\lambda'$  и  $\lambda''$  отличаются от приведенных в формуле (29) лишь тем, что теперь

$$\alpha = 2K + \lambda_p + \lambda_{ox} + \frac{\lambda_s^0 + \lambda_t^0}{2},$$

а

$$\beta^2 = (K + \lambda_p + \lambda_{ox}) \lambda_s^0 + \lambda_s^0 \lambda_t^0 + (3K + \lambda_p + \lambda_{ox}) \lambda_t^0.$$

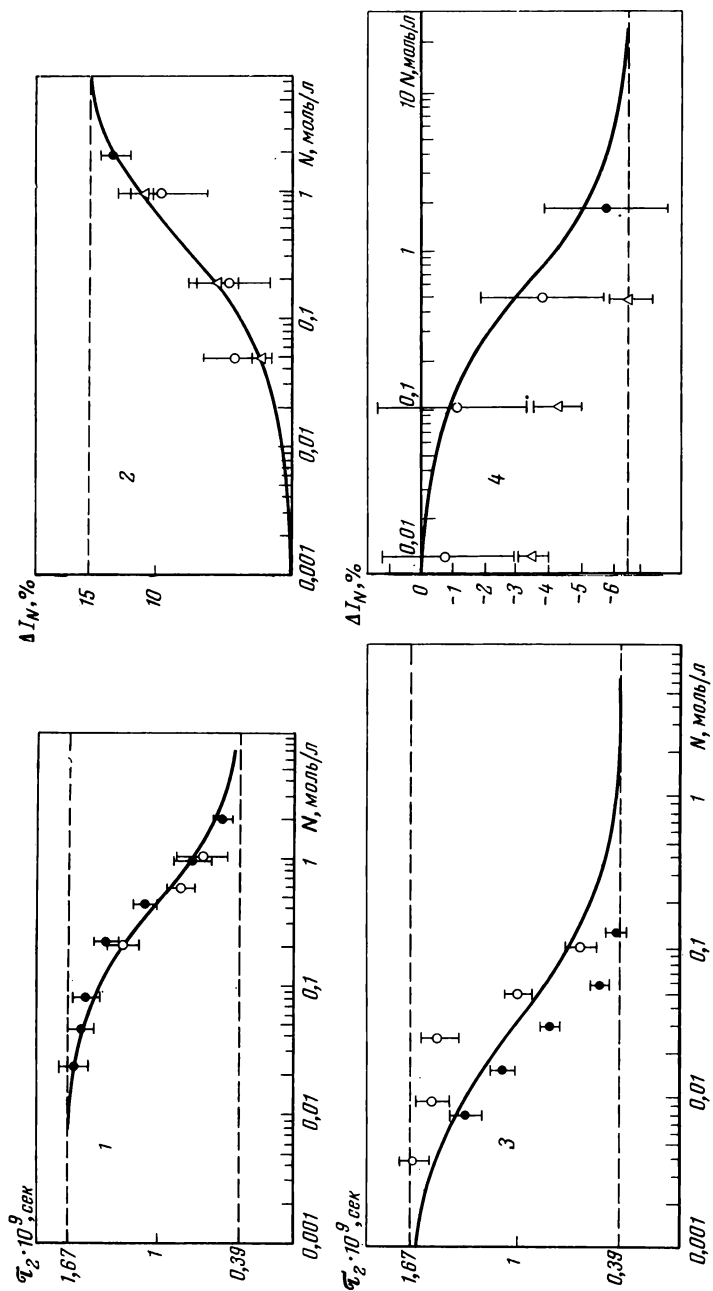


Рис. 19. Зависимость времени жизни долгоживущей компоненты временного спектра ( $\tau_2$ ) и изменения вклада узкой компоненты ( $\Delta I_N$ ) корреляционных кривых аннигиляции позитронов в воде от концентрации добавок — конвертора  $\text{MnSO}_4$  (кривые 1 и 2) и окислителя  $\text{KMnO}_4$  (кривые 3 и 4) [85]. Точки на кривых  $\Delta I_N$  получены в работе [85] пересчетом по методам де Заффа ( $\Delta$ ) и Труппи ( $\circ$ ). Кривые нанесены по формуле (37), причем для  $\text{MnSO}_4$  принято  $\lambda_{\text{ох}} = 0$ , а для  $\text{KMnO}_4$  —  $K = 0$ . Значения констант расчета приведены в тексте

т. е.  $\Delta I_N \approx 15\%$  для воды ( $I_2 = 21\%$ ;  $\lambda_p \approx 6 \cdot 10^8 / \text{сек}^{-1}$ ). При этом  $\tau_2 \rightarrow \tau_{2\min} \approx 3,9 \cdot 10^{-10} \text{ сек}$ .

В случае же чистого окисления вклад узкой компоненты, на против, уменьшается:

$$\Delta I_N = \frac{1}{3} I_2 \left[ \frac{\lambda_s^0}{\lambda_s^0 + \lambda_p + \lambda_{ox}} - \frac{\lambda_s^0}{\lambda_s^0 + \lambda_p} \right] < 0, \quad (40)$$

а время жизни  $\tau_2 \approx 1 / (\lambda_p + \lambda_{ox})$  или точнее  $\tau_2 = (\lambda_{ox} + \lambda_f) / \lambda_f (\lambda_p + \lambda_{ox})$  при учете  $\lambda_f$  — величины константы скорости аннигиляции свободных позитронов. В пределе больших концентраций добавок  $\tau_2 \rightarrow \tau_{2\min} \approx 1 / \lambda_f$ , а  $\Delta I_N \approx -\frac{1}{3} I_2 \cdot \lambda_s^0 / (\lambda_s^0 + \lambda_p) \approx -7\%$  для воды.

На рис. 19 показана зависимость изменения вклада узкой компоненты корреляционных кривых ( $\Delta I_N$ ) и времени жизни долгоживущей компоненты временного спектра ( $\tau_2$ ) аннигиляции позитронов в воде от концентрации двух содержащих марганец добавок —  $\text{MnSO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$ . Обе эти добавки являются тушителями позитрония — обе они приводят к уменьшению времени жизни долгоживущей компоненты ( $\tau_2$ ). Экспериментальные точки, характеризующие это уменьшение  $\tau_2$ , взяты из работ [43, 85, 86], кривые построены по формуле (38), причем для  $\text{MnSO}_4$  принималось  $\lambda_{ox} = 0$  и подбиралось значение  $K$ , а для  $\text{KMnO}_4$  принималось  $K = 0$  и подбиралось значение  $\lambda_{ox}$ . О том, что  $\text{MnSO}_4$  (ион  $\text{Mn}^{2+}$ ) выступает здесь именно в качестве конвертора, а  $\text{KMnO}_4$  (анион  $\text{MnO}_4^-$ ) в качестве окислителя, свидетельствуют данные по угловой корреляции, полученные в [85] и рассчитанные обоими упомянутыми выше методами — по де Зафра и по Трумпю. В самом деле, добавки  $\text{Mn}^{2+}$  приводят к усилению, а добавки  $\text{MnO}_4^-$  — к ослаблению вклада узкой компоненты.

Кривые зависимости  $\Delta I_N$  от концентрации добавок построены по формуле (37) с указанными выше дополнительными предположениями.

Оптимальные значения кинетических констант для всей совокупности экспериментальных данных оказались здесь равными: для  $\text{MnSO}_4$   $K = 2,5 \cdot 10^{-12} [\text{Mn}^{2+}] \text{ сек}^{-1}$ , для  $\text{KMnO}_4$   $\lambda_{ox} = 2,7 \times 10^{-11} [\text{MnO}_4^-] \text{ сек}^{-1}$ , где  $[\text{Mn}^{2+}]$  и  $[\text{MnO}_4^-]$  (концентрации в  $\text{см}^{-3}$ ).

Из приведенного краткого описания сущности трех основных методов наблюдения аннигиляции позитронов и характера поставляемой ими информации ясно, что речь идет о методах, не исключающих, а наоборот, взаимно дополняющих друг друга. Для получения наиболее полных сведений о механизме аннигиляции чрезвычайно желательно сопоставление данных, получаемых всеми этими методами, и подробный анализ кинетических уравнений, в частности с применением электронно-счетных машин.

## Глава IV

### ЗАМЕДЛЕНИЕ ПОЗИТРОНОВ ДО СТАДИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЗИТРОНИЯ. ЩЕЛЬ ОРЕ

Подобно другим заряженным частицам, позитроны, проходя через вещество, теряют свою энергию главным образом на ионизацию атомов и молекул и на их возбуждение (или возбуждение каких-то коллективных уровней в конденсированной фазе). Радиационные потери энергии, связанные с испусканием тормозного излучения, начинают преобладать при энергиях выше так называемой критической энергии  $E_c \approx 800/Z \text{ Мэв}$ , где  $Z$  — заряд среды, вклад этих потерь линейно убывает с уменьшением энергии позитронов, и при энергии  $E \ll E_c$  составляет долю  $E/E_c$  от потерь на ионизацию и возбуждение. Часть энергии электронов и позитронов, скорость которых превышает фазовую скорость света в среде, расходуется на испускание черенковского излучения, однако доля этих потерь всегда пренебрежимо мала.

Значения удельной ионизации  $dE/dx$  ( $\text{Мэв} / \text{г} \cdot \text{см}^{-2}$ ) и ионизационных пробегов  $R_i$  ( $\text{г} \cdot \text{см}^{-2}$ ) для электронов с энергиями от 0,01 до 5 Мэв в алюминии приведены на рис. 20. С достаточно хорошей точностью эти же значения могут быть приняты и для позитронов\*. Однако при торможении позитронов в веществе появляется возможность нового процесса, отсутствующего для электронов, а именно — аннигиляции. Сечение аннигиляции с испусканием двух  $\gamma$ -квантов при столкновении свободных позитрона и электрона по Дираку [19] ( $\sigma_D$ ) уже приводилось выше — см. точную формулу (1) и ее приближенное выражение (2).

Аннигиляционные пробеги позитронов в алюминии  $R_a = \rho / n_e \sigma_D$ , получаемые при концентрации электронов  $n_e = 6 \cdot 10^{23} \text{ Зр} / \text{А см}^{-3}$  ( $\rho = 2,7 \text{ г} / \text{см}^3$  — плотность алюминия), т. е. в предположении,

---

\* Незначительные различия в ионизационных потерях энергии электронов и позитронов связаны с изменением вида обменных членов и появлением вклада виртуальной аннигиляции в сечении рассеяния при переходе от системы электрон — электрон к системе позитрон — электрон (теория Меллера — Баба, см. [15]). Различия эти анализируются в работе [87], по данным которой отношение удельной ионизации для позитронов и электронов в алюминии близко к 0,98 при 1—25 Мэв, равняется единице при 0,4 Мэв и возрастает до 1,09 при 25 кэв.

что все  $Z$  электронов дают равный вклад в аннигиляцию, показаны на рис. 20.

Вероятность аннигиляции при замедлении позитрона на энергию  $dE$  составляет  $w_a(E) dE = dE / R_a \cdot (-dE / dx)$ . Значения  $w_a(E)$  ( $\%/Mэв$ ) также даны на рис. 20; они достигают 2–2,7  $\%/Mэв$  в довольно широкой области энергий позитронов ( $E = 0,02 \div 0,4 Mэв$ ). Интегрирование кривой  $w_a(E) dE$  дает суммарную вероятность аннигиляции быстрого позитрона в области энергий, для которой применима обычная теория ионизационных потерь (на рис. 20 — до 10  $кэв$ ).

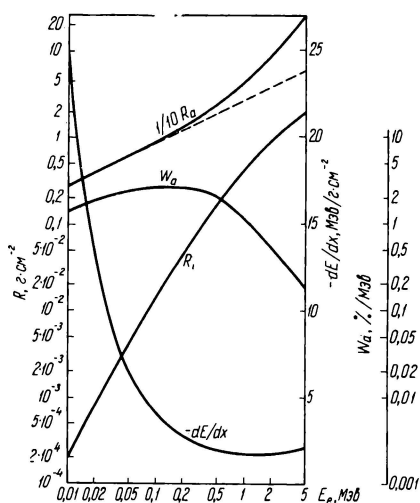


Рис. 20. Удельная ионизация —  $\frac{dE}{dx}$  ( $Mэв \cdot г^{-1} \cdot см^2$ ) и ионизационные пробеги  $R_i$  ( $г \cdot см^{-2}$ ) электронов с энергией от 10  $кэв$  до 5  $Mэв$  в алюминии

Показаны также пробеги позитронов относительно аннигиляции ( $R_a$ ) и дифференциальная вероятность аннигиляции

$$w_a(E) = \frac{100}{R_a \left( -\frac{dE}{dx} \right)} \quad (\text{процент на } Mэв)$$

Эта вероятность возрастает от  $\sim 1\%$  при начальной энергии  $E_0 = 0,5 Mэв$  (что уже превышает среднюю энергию позитронов для источников типа  $Cu^{64}$  или  $Na^{22}$ ) до  $\sim 4\%$  при  $E_0 = 5 Mэв$ .

Аннигиляцией в ходе замедления можно пренебречь и при более низких энергиях позитронов — во всяком случае, до тех пор, пока энергетически возможны процессы ионизации и возбуждения. Подтверждением этому служит приводимое в табл. 1 сопоставление сечений ионизации ( $\sigma_i$ ) молекул разных газов для электронов с энергией 20  $эв$  и дираковских сечений аннигиляции (на полное число валентных электронов молекулы) для позитронов с той же энергией.

Конечно, вероятность аннигиляции по ходу замедления во много раз больше, чем отношение  $\sigma_a / \sigma_i$  — ведь прежде, чем позитрон замедляется до энергии ионизации окружающих молекул, он испытывает много соударений разного типа. Однако даже в заведомо



Таблица 1

Сечения ионизация ( $\sigma_i$ ) и свободной аннигиляции ( $\sigma_a$ ) при энергии 20 эв

$\sigma$	Газ				
	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	NO
$\sigma_i \cdot 10^{16}, \text{см}^2$ [88]	0,23	0,20	0,41	0,41	0,84
$\sigma_a \cdot 10^{21}, \text{см}^2$	0,057	0,28	0,34	0,28	0,31
$\frac{\sigma_a \cdot 10^5}{\sigma_i}$	0,25	1,4	0,83	0,68	0,37

крайнем предположении, что, скажем, начиная с энергии 500 эв позитроны испытывают лишь упругие соударения (а это отвечает 140 тысячам столкновений позитронов в аргоне в ходе замедления до 11 эв), потери позитронов на аннигиляцию в аргоне в указанном интервале энергий составляют всего 25% [89].

Очевидно, в таких условиях с достаточно хорошей точностью можно пренебречь аннигиляцией быстрых позитронов и считать, что все испускаемые источником позитроны (фактически более 95%) успевают замедлиться до достаточно малых энергий, при которых вступают в действие рассматриваемые далее специфические процессы.

Если сечение аннигиляции описывается упрощенной формулой Дирака (2), то получается не зависящее от скорости позитронов «дираковское время» их жизни в веществе относительно аннигиляции при свободных соударениях с электронами:

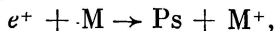
$$\tau_D = \frac{1}{\lambda_f} = [\sigma_D v n_e]^{-1} = 2,2 \cdot 10^{-10} \frac{A}{\rho Z} \text{сек.} \quad (41)$$

Фактически не все электроны принимают участие в аннигиляции с равной эффективностью — электростатическое отталкивание ядром препятствует проникновению позитронов во внутренние электронные оболочки и обуславливает преобладание вклада в аннигиляцию валентных электронов. Это обстоятельство должно повышать  $\tau_D$ . Однако в противоположную сторону влияет также обусловленное кулоновским взаимодействием эффективное сгущение электронного облака вблизи позитрона — этот «измеритель» электронной плотности в какой-то мере сам влияет на плотность.

Легко видеть, что, согласно (41),  $\tau_D \approx 10^{-7}$  сек для газов при нормальных температуре и давлении (НТД) и  $\tau_D \approx 10^{-10}$  сек для конденсированной фазы. Оставляя пока в стороне вопрос о времени замедления позитронов до тепловых энергий (времени термализации), можем, во всяком случае, утверждать на основании обсуждавшихся выше данных рис. 20, что замедление позитронов до энергий в десятки электроновольт происходит в сотню

раз быстрее, т. е. продолжается в течение времени порядка  $10^{-9}$  сек в газах и  $10^{-12}$  сек в конденсированной фазе.

После того как позитрон замедляется до энергий в десятки электронвольт, существенную роль приобретает процесс образования позитрония ( $Ps$ ). Рассмотрим здесь этот процесс на примере взаимодействия позитрона с отдельной молекулой  $M$ :



пренебрегая, таким образом, возможным влиянием на энергетику образования позитрония сродства других молекул  $M$  к позитрону и позитронию, а также изменений потенциала ионизации  $M$  за счет коллективных взаимодействий. Подобное рассмотрение вполне применимо для образования позитрония в газовой фазе, в меньшей степени — к жидкостям (особенно полярным); особенно серьезные коррективы требуются, как правило, для описания образования позитрония в твердых телах.

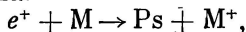
Обозначим потенциал ионизации молекулы  $M$  через  $V$  эв; энергия связи позитрона и электрона в основном состоянии атома позитрония ( $1S$ ) равняется, как уже говорилось в гл. II, примерно 6,8 эв — половине потенциала ионизации атома водорода.

Как правило,  $V > 6,8$  эв, и образование позитрония является эндотермической реакцией с порогом  $Q = (V - 6,8)$  эв — лишь позитроны с кинетической энергией  $E > (V - 6,8)$  эв способны образовывать атомы позитрония в приведенной выше реакции.

С другой стороны, если  $E > V$ , то образование позитрония оказывается пренебрежимым по сравнению с ионизацией — вырывание электронов в область сплошного спектра, естественно, более вероятно, чем образование дискретного связанного состояния системы позитрон — электрон. Кроме того, пока кинетическая энергия образующихся атомов позитрония  $E_{Ps} = E - (V - 6,8)$  эв превышает их энергию связи (что опять-таки означает  $E > V$ ), эти атомы с большой вероятностью разваливаются при последующих соударениях. В силу всего сказанного при увеличении энергии позитронов над потенциалом ионизации  $V$  вероятность образования позитрония начинает быстро падать.

Наряду с ионизацией основным конкурентом образования позитрония может оказаться возбуждение электронных уровней молекул среды, и тогда уменьшение вероятности образования позитрония проявляется раньше — когда энергия позитронов начинает превосходить энергию возбуждения первого электронного уровня  $E^*$  (как правило,  $E^* < V$ ).

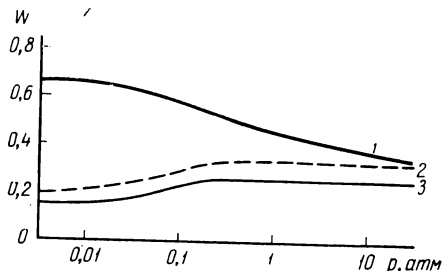
Детальный расчет вероятности образования позитрония при замедлении позитронов в среде молекул (или атомов)  $M$  требует использования сечений многих элементарных процессов (и их энергетической зависимости), а именно: ионизации и возбуждения  $M$  под действием позитронов, упругого  $e^+ M$ -рассеяния, захвата позитроном электрона:



упругого и неупругого  $P_s$  —  $M$ -рассеяния, диссоциации  $P_s$  в столкновениях с  $M$ . Даже для газов указанные характеристики известны лишь в очень малой степени, в конденсированной же фазе соответствующие данные почти полностью отсутствуют. Поэтому подробный расчет образования позитрония был выполнен лишь для атомарного водорода ( $M = H$ ), по методу Монте-Карло [90],

Рис. 21. Вероятности  $W$  различных вариантов аннигиляции позитронов в атомарном водороде в зависимости от давления  $P$  газа [90]

1 — свободные позитроны; 2 — пара-позитроний; 3 — орто-позитроний  
Вклад каждого из вариантов при данном давлении характеризуется значением ординаты



с использованием ряда экспериментальных данных по взаимодействию медленных электронов с водородом и вычисленных сечений процессов с участием позитронов и атомов позитрония\*. В расчете не учитывалась орто-пара-конверсия позитрония с тем, чтобы полученные результаты имели общую значимость, а не были бы применимы лишь для парамагнитного газа.

Для атомарного водорода  $V = 13,6$  эв, а  $E^* = 10,2$  эв (возбуждение  $2s$ - или  $2p$ -состояний). Результаты расчета [90] приведены на рис. 21. На этом рисунке учтены три варианта аннигиляции — «свободная», из пара-состояния позитрония и из орто-состояния. В свободной аннигиляции (вклад которой при малых давлениях составляет, согласно [90],  $\sim 33\%$ ) участвуют лишь медленные позитроны ( $< 6,8$  эв), ибо время замедления в водороде позитронов до порога образования позитрония  $Q = 6,8$  эв гораздо меньше дираковского времени их аннигиляции:  $\tau_D = 5 \cdot 10^{-6} / P_{\text{атм}}$  сек. Позитроны с энергией от  $6,8$  до  $13,6$  эв образуют медленные атомы позитрония, с энергией менее  $6,8$  эв, которые не могут диссоциировать при соударениях.

Вероятность образования таких атомов позитрония при малых давлениях, т. е. в отсутствие вторичных взаимодействий, составляет 20% (из них 5% пара-, 15% орто-позитроний). Однако воз-

\* Начало расчетам сечений элементарных процессов взаимодействия позитронов с атомами водорода и гелия было положено трудами английской школы исследователей — Месси и сотрудников (см., например, [91, 92]). Обзор этой проблемы опубликован в 1962 г. [93], из работ последнего времени упомянем здесь [94—96]. Проблемам «газовой позитроники» посвящен доклад Месси в Детройте [97]. Расчеты времени жизни и угловой корреляции при аннигиляции позитронов в гелии и водороде были выполнены Чжан Ли [45, 45a].

возникновения позитрония этим не исчерпываются. Еще 47% атомов позитрония образуются при энергиях, превышающих  $E^*$  и потенциал ионизации \*. Возникающие при этом атомы пара-позитрония  $47 \cdot \frac{1}{4}$  % аннигилируют при малых давлениях раньше, чем они успевают диссоциировать при соударениях. Но орто-позитроний ( $47 \cdot \frac{3}{4}$  %) распадается, его позитрон может вновь образовать позитроний и т. д. В итоге при малых давлениях весь орто-позитроний «перекачивается» в пара-состояние, и аннигиляция атомов пара-позитрония с энергией более 6,8 эв дает вклад 47%. Таким образом, общий расчетный вклад позитрония в аннигиляцию позитронов в атомарном водороде оказывается равным  $\frac{2}{3}$ .

Лишь при повышении давления атомы пара-позитрония с энергией более 6,8 эв тоже начинают диссоциировать в новых соударениях, так что в конечном счете 47% позитронов, дававших быстрые атомы позитрония, делятся между каналами свободной аннигиляции и образования медленных атомов позитрония в соотношении вкладов этих двух каналов при малых давлениях. Общая доля позитронов, аннигилирующих из позитрониевых состояний, уменьшается и при высоких давлениях стремится к  $\sim \frac{1}{3}$  \*\*.

Из того факта, что для расчета вероятностей образования позитрония понадобились многочисленные данные о сечениях взаимодействий медленных позитронов и самих атомов позитрония, можно заключить и возможность постановки обратной задачи — использование характеристик аннигиляции позитронов для получения сведений об элементарных процессах химии высоких энергий (см. Введение, стр. 4). С этой точки зрения особый интерес представляет экспериментальное определение доли позитронов, образующих позитроний, и сопоставление этой доли с предсказаниями теории. Поскольку последовательные расчеты таких предсказаний в общем случае, как уже говорилось, не представляются возможными, то в качестве приближенной теоретической модели широко используется картина, основанная на так называемой щели

---

\* Главным образом это позитроны с энергией, лишь незначительно превышающей потенциал ионизации  $V = 13,6$  эв. В самом деле, сечение реакции

$$e^+ + H \rightarrow P_s + H^+$$

достигает максимума при 12 [91] — 13 [94] эв и далее быстро убывает, тогда как сечения конкурирующих процессов ионизации и возбуждения водорода, напротив, сильно возрастают.

\*\* В последнее время расчеты вероятности образования позитрония при соударениях позитронов с атомами водорода были проведены Брансденом и Джунди [97а], которые показали, что возможность образования связанного состояния  $e^+H$  приводит к резонансу упругого  $e^+H$ -рассеяния непосредственно под порогом образования позитрония.

В работе Гмитро [97б] был проведен анализ возможностей изучения структуры электронных волновых функций молекул по данным об угловом распределении быстрых атомов позитрония, образующихся путем подхвата (pick-up) электронов позитронами с энергией 20—100 эв.

Оре — по имени норвежского теоретика, впервые давшего оценки вероятности образования позитрония [98]. Нижняя граница щели Оре ( $E_{\min}$ ) — энергия, ниже которой позитроны уже не могут образовать позитроний, фиксирована:  $E_{\min} = V - 6,8$  эв. В качестве границы этой щели ( $E_{\max}$ ) выбирается  $E^*$  или  $V$ .

Пусть все позитроны (без потерь на аннигиляцию) замедляются до  $E_{\max}$ , причем спектр замедленных позитронов, является прямоугольным — энергии от нуля до  $E_{\max}$  равновероятны. Пусть далее все позитроны, оказавшиеся в пределах щели Оре, образуют позитроний. Тогда вероятность образования позитрония будет равна

$$P = \frac{E_{\max} - E_{\min}}{E_{\max}} = \frac{\Delta}{E_{\max}}, \quad (42)$$

где  $\Delta$  — ширина щели Оре.

При  $E_{\max} = E^*$ ,  $\Delta = E^* - (V - 6,8)$ , если же не учитывать электронное возбуждение и считать, что только ионизация служит помехой образованию позитрония, то  $E_{\max} = V$  и  $\Delta = 6,8$  эв. В соответствии с этим принимается, что по модели Оре вероятность образования позитрония  $P$  лежит в пределах

$$\frac{6,8}{V} > P > \frac{E^* - (V - 6,8)}{E^*}. \quad (43)$$

Следует, однако, иметь в виду, что приведенные выражения являются сугубо приближенными. Легко, в частности, показать, что даже в рамках используемых приближений приведенный в неравенстве (43) нижний предел  $P$  в действительности может оказаться завышенным.

Пусть, например, вероятность того, что позитрон с энергией  $E^*$  и  $V$  вызовет электронное возбуждение молекул среды, равняется  $w^*$ . Если  $E^* > 6,8$  эв, то такой позитрон уже заведомо не сумеет образовать в дальнейшем атом позитрония. Поэтому при прямоугольном спектре позитронов (от нуля до  $V$ ) в данном случае

$$P = \frac{E^* - (V - 6,8)}{V} + \frac{V - E^*}{V}(1 - w^*), \quad (44)$$

так что при

$$w^* > \frac{V - 6,8}{E^*}; \quad P < \frac{E^* - (V - 6,8)}{E^*},$$

а в пределе при  $w^* = 1$  здесь

$$P \approx P_{\min} = \frac{E^* - (V - 6,8)}{V}.$$

В табл. 2 приводится сводка значений вероятности образования позитрония в различных газах — ожидаемые по модели Оре пределы величин  $P$  сопоставляются с экспериментальными данными,

Т а б л и ц а 2

## Образование позитрония в газах

Газ	Пределы $P$ по модели Оре, %	$P_{\text{эксп}}$ , %	$P$ в электрическом поле, %
He	10—28	$32 \pm 3$ (1) [63]	$52 \pm 6$ [99, 100]
Ne	10—32	$55 \pm 6$ (1,2) [99]	$79 \pm 9$ [99]
Ar	22—43	$27 \pm 3$ (1)	$70 \pm 8$ [99]
		30 (27) [101]	75
		$31 \pm 3$ (1) [63]	87
		$36 \pm 6$ (1,2) [99]	
Kr	27—49	25 (1)	
H <sub>2</sub>	0—44	$35 \pm 3$ (1) [63]	76 [99]
		38,4 (15,5) [103]	
N <sub>2</sub>	0—44	$21 \pm 1$ (1) [63]	51 [99]
		34 (15,5) [103]	86 [102]
O <sub>2</sub>	0—54	$40 \pm 4$ [59]	80—90 [102]
		50 [101—103]	
CO <sub>2</sub>	8—47	25 (<1) [1]	Нет возрастания $P$ при 2 атм [99]
		30	
Этилен		46 (<1)	
Пропан		46	
Фреон		40 (<1)	Нет возрастания $P$ [99]
SF <sub>6</sub>		32 (4) [103]	Слабое убывание $P$ [99]

П р и м е ч а н и е. В круглых скобках — давление в атмосферах.

в том числе с данными, полученными при наложении статических электрических полей до 500 в/см.

Данные табл. 2 заимствованы из книги Грина и Ли [13]. Многие из них не были опубликованы нигде, кроме отчетов и диссертаций (работы лаборатории Дейча из Массачусетском технологическом институте), и в таких случаях мы не даем в таблице дополнительных ссылок на исходные оригинальные данные. При определении положения щели Оре для двухатомных молекул вместо энергии возбуждения первого электронного уровня брались энергии связи — при этом нижний предел  $P$  получается равным нулю. В этой связи надо отметить, что меньшее из приведенных в неравенстве (43) значений  $P$ , основанное на использовании энергии  $E^*$ , чаще используется в литературе для всевозможных оценок. Однако оно заведомо неприменимо для веществ с низко расположенными уровнями электронного возбуждения (когда  $E^* < V - 6,8$ , так что формально  $P < 0$ ). Ясно, что в пределе очень

малых  $E^*$  возбуждение электронных уровней вообще перестает препятствовать образованию позитрония, ибо оно уже не выводит позитроны под щель Оре.

Так, например, в табл. 2 приведены одинаковые экспериментальные значения  $P=0,46$  для пропана и этилена. В случае пропана это значение неплохо согласуется с оценками по модели Оре (например, для этана по этой модели  $0,58 > P > 0,51$ ). Но для этилена  $V = 10,56$  эв, а  $E^* = 1,7$  эв [104], так что по модели Оре  $0,64 > P > 0$ , и пользование величиной  $E^*$  для оценки  $P$  по Оре теряет смысл. То же относится и к другим непредельным углеводородам (пропилен, ацетилен, пропин), для которых, как и для этилена,  $E^* < V - 6,8$  эв ( $E^* = 1,8; 2,0; 2,8$  эв [104];  $V = 9,8; 11,4; 10,4$  эв)\*.

Модель Оре является сугубо приближенной и по ряду других причин. В ней не учитывается, например, возможность образования атомов позитрония позитронами с энергией, превышающей  $V$ . Между тем, как мы только что видели на примере атомарного водорода, этой возможностью отнюдь не всегда можно пренебрегать: именно она приводит к тому, что в разреженном атомарном водороде, согласно расчетам [90],  $p \approx 2/3$ , тогда как по модели Оре здесь  $1/2 > P > 1/3$ . Лишь при давлениях более  $0,5$  атм вероятность того, что позитроны будут аннигилировать в атомарном водороде из связанного (Ps) состояния, убывающая из-за различных вторичных процессов, попадает в пределы, предсказываемые моделью Оре.

Еще более существенным источником расхождений с опытом может явиться лежащее в основе модели Оре предположение о том, что все позитроны, оказавшиеся в ходе замедления в пределах щели, образуют там позитроний. Иными словами, в этой модели не учитывается, что позитрон может испытать в щели Оре аннигиляцию в момент соударения или захват, либо выйти, замедлившись, под щель, не образовав позитрония; таким образом, пренебрегается всей совокупностью процессов ингибирования образования позитрония, приводящих к увеличению доли позитронов, анниги-

---

\* Энергии низколежащих электронных уровней перечисленных выше газов определены в опытах [104] по возбуждению молекул моноэнергетическими электронами с энергией до нескольких десятков электроноввольт. Такой метод изучения молекулярных уровней (в том числе и уровней, оптическое возбуждение которых запрещено) был впервые применен Купперманом и Раффом [104а]. В будущем было бы весьма желательно проведение аналогичных прямых экспериментов и с позитронами с целью количественного сопоставления вероятности возбуждения разных уровней электронами и позитронами. Следует иметь в виду, что не только неупругое, но и упругое рассеяние позитронов молекулами должно характеризоваться некоторыми отличиями от электронов. Так, например, вблизи порога реакции образования позитрония  $e^+ + M \rightarrow Ps + M^+$  в упругом  $e^+$  M-рассеянии должны наблюдаться так называемые пороговые особенности типа рассмотренных Вигнером [104б] и Базем [104в] для ядерных процессов. Пороговыми особенностям в элементарных химических процессах посвящена статья [104 г.].

лирующих в свободных соударениях или из иных, чем позитроний, связанных состояний.

Более подробное рассмотрение разных вариантов ингибирования проведено ниже, в гл. V, пока же мы ограничимся лишь самой общей иллюстрацией возможного уменьшения  $P$  по сравнению с моделью Оре.

Пусть отношение сечения образования позитрония  $\sigma_{ps}$  и полного сечения  $\sigma_t$ , включающего все процессы замедления позитронов (захватом  $e^+$  мы пренебрежем), равняется  $\alpha = \sigma_{ps}/\sigma_t$ , причем обычно  $\alpha \ll 1$  и не зависит от энергии в пределах щели Оре \*. Пусть далее для выхода под щель Оре позитрон с энергией  $E$  должен испытать в среднем  $N(E) = \frac{1}{\xi} \ln \frac{E}{E_{\min}}$  соударений, где  $\xi$  — среднелогарифмическая потеря энергии на одно соударение, которую будем считать постоянной во всей щели.

Тогда

$$1 - P(E) = (1 - \alpha)^{N(E)} \approx e^{-\alpha N(E)} \quad (45)$$

и

$$P(E) = 1 - \left( \frac{E_{\min}}{E} \right)^{\alpha/\xi}. \quad (46)$$

Усреднение по всей ширине щели Оре дает искомую величину  $P$ :

$$P = \frac{\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} P(E) dE}{E_{\max} - E_{\min}} = \frac{\Delta}{E_{\max} - E_{\min}} - \frac{\left( \frac{E_{\min}}{E_{\max}} \right)^{\alpha/\xi} - \frac{E_{\min}}{E_{\max}}}{1 - \frac{\alpha}{\xi}}, \quad (47)$$

которая падает с уменьшением  $\alpha$  (например, с увеличением числа возможных процессов замедления) и с ростом  $\xi$ , так что если при  $\frac{\alpha}{\xi} \gg 1$

$$P \approx \frac{\Delta}{E_{\max} - E_{\min}} - \frac{E_{\min}}{E_{\max}} \frac{\xi}{\alpha} \approx \frac{\Delta}{E_{\max}}, \quad (48)$$

то при  $\frac{\alpha}{\xi} \ll 1$ :

$$P \approx \frac{\alpha}{\xi} \ln \frac{E_{\max}}{E_{\min}} \approx \frac{\alpha}{\xi}, \quad (49)$$

и вероятность образования позитрония оказывается гораздо меньше, чем по простой модели Оре.

Схематический характер зависимости  $P(E)$  приведен на рис. 22. Значения  $V$  и  $E^*$  на этом рисунке взяты для аргона, но вид кривых

\* В общем случае, когда позитроны замедляются в сложной (многокомпонентной) системе, величина  $\alpha = \sum n_i \sigma_{psi} / \sum n_i \sigma_{ti}$ , где  $n_i$  — концентрации различных компонент.



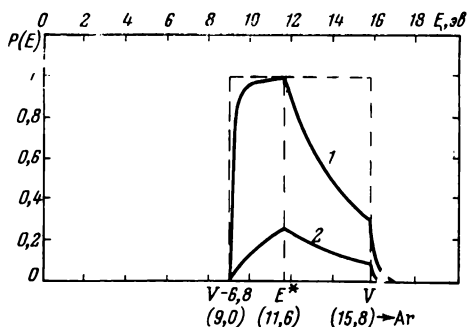
(1 — для  $\alpha/\xi \gg 1$  и 2 — для  $\alpha/\xi \ll 1$ ) здесь условный, не основанный на каких-либо конкретных данных.

Подъем  $P(E)$  от порога до  $E^*$  обусловлен тем, что по мере приближения снизу к  $E^*$  необходимо все большее число замедлительных соударений, чтобы увести позитроны под щель Оре. Спад  $P(E)$

Рис. 22. Схематический характер зависимости вероятности образования позитрония  $P(E)$  от кинетической энергии позитронов

1 — для  $\frac{\alpha}{\xi} \gg 1$ ; 2 — для  $\frac{\alpha}{\xi} \ll 1$ .

Параметры щели Оре (значения потенциала ионизации  $V$  и энергии возбуждения первого электронного уровня  $E^*$ ) в электровольтах даны для аргона



от  $E^*$  до  $V$  обусловлен конкуренцией со стороны возбуждения электронных уровней, дополнительный спад  $P(E)$  при  $E > V$  (вплоть до нуля) связан с появлением конкуренции со стороны ионизации.

Из модели Оре легко заключить, что вероятность образования позитрония в возбужденных состояниях весьма мала. В самом деле, уже при  $n = 2$  энергия связи позитрона и электрона уменьшается вчетверо и составляет всего  $1,7$  эв. Соответственно нижняя граница щели Оре оказывается равной  $E_{\min} = V - 1,7$  эв, что, как правило, больше  $E^*$ , и величина  $P$  должна стремиться к нулю. Представлялось бы, однако, весьма желательным предпринять поиски  $2^2S_1$ -позитрония ( $\tau = 1,12 \cdot 10^{-6}$  сек) в таких средах (например, в непредельных углеводородах), где возбуждение низших электронных уровней, судя по изложенным выше данным, не является серьезной помехой возникновению позитрония с  $n = 1$ , и потому вероятность образования позитрония с  $n = 2$  может приближаться к  $P = 1,7 / V$ . Основой таких поисков наиболее долгоживущего состояния позитрония может служить обнаружение аннигиляции, происходящей в разреженных до  $\sim 10^{-5}$  атм газах на расстояниях до  $\sim 10$  см от источника позитронов. При этом, конечно, источник должен быть помещен в магнитное поле, которое препятствовало бы выходу самих позитронов в «поле зрения» счетчиков совпадений  $\gamma$ -квантов от аннигиляции, происходящей вдали от источника.

## Глава V

### ХИМИЧЕСКОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЗИТРОНИЯ

Будем исходить из модели Оре, согласно которой вероятность образования позитрония  $P$  при прямоугольном спектре замедленных позитронов лежит в пределах, обозначенных формулой (43).

Мы оставляем пока в стороне вопрос о модификации этой модели для твердого тела, согласно которой параметры щели Оре меняются с учетом энергий сродства кристаллической решетки к позитрону и позитронию, и в результате образование позитрония оказывается подчас невозможным.

Пусть, однако, значения  $E^*$  и  $V$  заданы и неизменны, т. е. положение щели Оре фиксировано. Выше мы говорили о законности пренебрежения свободной аннигиляцией позитронов над щелью Оре. Убедимся здесь прежде всего, что «обычной» дираковской аннигиляцией можно пренебречь и в пределах щели Оре — даже в тех случаях, когда замедление позитронов является чисто упругим, и они проводят в щели относительно долгое время.

Полагая, что позитрон испытывает только упругие соударения, с постоянным сечением  $\sigma_s$ , получаем время пребывания позитрона в щели (завышенное) равным:

$$\begin{aligned} \tau_s &= \frac{1}{n\sigma_s v_0} \left[ 1 + e^{\frac{1}{2}\xi_s} + \dots + e^{\frac{N}{2}\xi_s} \right] = \frac{1}{n\sigma_s v_0} \cdot \frac{2}{\xi_s} \left[ e^{N \frac{\xi_s}{2}} - 1 \right] = \\ &= \frac{2\sqrt{m}}{n\sigma_s \xi_s} \left[ \frac{1}{\sqrt{E_{\min}}} - \frac{1}{\sqrt{E_{\max}}} \right], \quad (50) \end{aligned}$$

где  $\xi_s = 2/1840 M$  — средняя логарифмическая потеря энергии позитрона на одно упругое соударение с молекулой с молекулярным весом  $M$ , а  $n$  ( $\text{см}^{-3}$ ) — концентрация молекул замедлителя.

В табл. 3 время замедления для трех инертных газов, полученное при двух крайних литературных значениях сечений  $\sigma_s$ , — наибольшем [90] и наименьшем [100], сопоставляется с дираковским временем аннигиляции ( $\tau_D$ ) на всех валентных электронах. Для определенности значений  $\tau_s$  и  $\tau_D$  давление принято равным 1 атм, но интересующее нас соотношение  $\tau_s / \tau_D$  от давления не зависит.

Таблица 3

Время упругого замедления позитронов от верхней до нижней границы щели Оре ( $\tau_s$ ) и время дираковской аннигиляции ( $\tau_D$ ) для гелия, неона и аргона

Давление 1 атм

Газ	$\xi$	$\sigma_s \cdot 10^{16}, \text{ см}^2$		$\tau_s \cdot 10^9, \text{ сек}$		$\tau_D \cdot 10^9, \text{ сек}$	$\frac{\tau_s}{\tau_D} \cdot 10^3$	
		max	min	min	max		min	max
He	$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,62	0,012	1,3	64	2500	0,52	25,6
Ne	$4,9 \cdot 10^{-5}$	2,64	0,097	1,8	50	625	2,88	80
Ar	$2,7 \cdot 10^{-5}$	6,16	1,23	4,2	21	625	6,72	33,6

Очевидно, при дираковском сечении аннигиляции, аннигиляцией в щели Оре можно пренебречь. Это обстоятельство используется в упоминавшейся выше кинетической схеме Диксона — Трэнора [65], в которой при рассмотрении превращений позитрония пренебрегается конкуренцией свободной аннигиляции с его образованием. Однако в ряде многоатомных газов наблюдалась [105] аномально быстрая аннигиляция с сечением  $\sigma_a = (10 \div 1000)\sigma_D$ , получившая объяснение [106], как своеобразная «резонансная аннигиляция», обусловленная существованием поляризационных виртуальных или слабосвязанных состояний позитрон — молекула (см. гл. IX). Такая резонансная аннигиляция, в принципе возможная и в одноатомных газах, может играть заметную роль уже в пределах щели Оре, конкурируя с образованием позитрония. В этом случае она оказывается частным примером обсуждаемого далее ингибирования образования позитрония путем захвата позитронов.

Основными факторами, определяющими отклонение от простой модели Оре в сторону занижения выхода позитрония, являются (см. рис. 23):

1) ингибирование образования позитрония путем захвата позитронов;

2) ингибирование образования позитрония путем замедления позитронов до энергий ниже щели Оре.

Имеет смысл подразделять варианты самоингибирования, определяющего вероятность образования позитрония в чистых, индивидуальных веществах, и ингибирования добавками, проявляющегося в различных смесях.

Ингибирование путем захвата позитронов (с последующей быстрой аннигиляцией, в основном на  $2\gamma$ ) может происходить как в

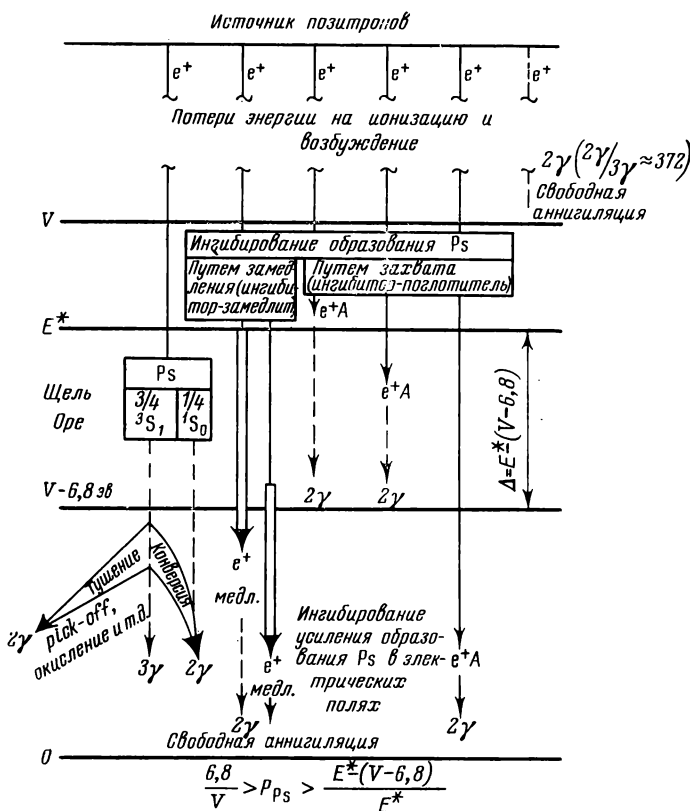


Рис.23. Схема процессов образования и гибели позитрония, иллюстрирующая модель Оре и возможные отклонения от нее

самой щели Оре или выше ее (но главным образом при энергиях ниже потенциала ионизации  $V$ ), так и ниже щели Оре. В первом случае следствием ингибирования является уменьшение вероятности образования позитрония. Во втором случае ингибирование захватом должно приводить лишь к резкому ослаблению наблюдавшегося в ряде газов возрастания выхода позитрония под действием возвращающего позитроны в щель Оре электрического поля (о чем еще будет говориться ниже).

Для описания различных процессов взаимодействия позитронов с молекулами мы будем исходить из аналогии с соответствующими электронными процессами и воспользуемся данными, приведенными в обзоре Крэггса и Месса [88] и отчасти в сборнике статей по атомным и молекулярным процессам под редакцией Бейтса [107] и обзорной статье Бучельниковой [108].

Имеющиеся для электронов экспериментальные и теоретические данные относятся исключительно к газовой фазе. Мы вынуждены будем, однако, использовать эти данные и для качественного описания картины ингибирования образования позитрония в жидкостях. Подобный перенос данных для газов на жидкость применим, конечно, с большими ограничениями, ибо при этом не учитываются коллективные взаимодействия. Между тем они проявляются даже в аннигиляции позитронов в конденсированных инертных газах [109]. Влияние таких взаимодействий будет вкратце отмечено в гл. VI, но главное внимание мы уделяем роли химических факторов в ингибировании и тушении позитрония.

Два основных механизма захвата позитронов, очевидно, таковы:

1.  $e^+ + AB \rightarrow ABe^+ \rightarrow$  аннигиляция (захват с аннигиляцией из комплекса);

2.  $e^+ + AB \rightarrow A + B e^+ \rightarrow$  аннигиляция (захват с диссоциацией).

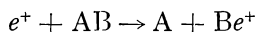
Захват с аннигиляцией из комплекса преобладает в тех случаях, когда время жизни комплекса превышает характерное для него время аннигиляции ( $10^{-10}$ — $10^{-9}$  сек) или когда комплекс успевает до аннигиляции стабилизироваться в новых соударениях (газы при давлениях, превышающих несколько атмосфер, конденсированная фаза).

Возможность аннигиляции до распада комплекса повышает вклад первого из названных вариантов захвата позитрона в ингибирование по сравнению с ролью захвата без диссоциации для электронов. В качестве грубой оценки времени жизни комплекса можно положить

$$\tau = \frac{10^{-13}}{\left(1 - \frac{E_{\text{дисс}}}{E_{\text{возб}}}\right)^{n-1}},$$

где  $E_{\text{дисс}}$  и  $E_{\text{возб}}$  — соответственно энергия диссоциации комплекса и энергия его возбуждения, а  $n$  — число колебательных степеней свободы молекулы АВ. При  $n = 4$  уже при  $E_{\text{возб}} = 1,1 E_{\text{дисс}}$ ,  $\tau \approx 10^{-10}$  сек, что отвечает заметному вкладу аннигиляции из комплекса до его развала.

Диссоциативный захват позитрона типа



иллюстрируется рис. 24. Порог такого захвата  $Q_c$  равен разности энергии диссоциации  $I_{AB}$  и энергии сродства В к позитрону ( $Q_{Be^+}$ ). Захват наиболее вероятен, так как сечение захвата проходит через резонансный максимум при энергиях позитрона между  $ac$  и  $bd$ , в окрестностях  $E_{\sigma \text{ max}}$ . Как  $Q_c$ , так и  $E_{\sigma \text{ max}}$  лежат, как правило, ниже и потенциала ионизации  $V_{AB}$ , и энергии возбуждения пер-

вого электронного уровня АВ, т. е. в пределах щели Оре, что и приводит к ингибированию образования позитрония, если вероятность захвата позитрона соизмерима с вероятностью его проскакивания сквозь резонансную область за счет неупругих потерь энергии или упругих соударений.

О вероятности захвата молекулами позитронов с энергией от нуля до нескольких электроновольт можно судить по приводимым в табл. 4 аналогичным данным о сечениях прилипания электронов.

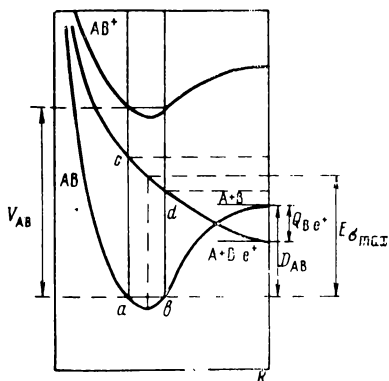


Рис. 24. Схема диссоциативного захвата позитронов типа  $e^+ + AB \rightarrow A + Be^+$

По оси ординат отложена потенциальная энергия, по оси абсцисс — расстояние  $R$  между частицами ( $A$  и  $B$  или  $A$  и  $Be^+$ )

Хотя эти сечения достигают геометрических лишь при нулевых энергиях, а в пределах щели Оре они составляют  $\sim 10^{-18} \text{ см}^2$ , ингибирование путем захвата должно оказаться в ряде случаев весьма эффективным, поскольку при отсутствии потерь энергии на колебательное и вращательное возбуждение молекул позитроны должны испытать в области резонансного захвата сотни и тысячи

Таблица 4

Сечения прилипания электронов к молекулам газов

Газ	$E_{\text{max I, эв}}$	$\sigma_{\text{max I, см}^2}$	$E_{\text{max II, эв}}$	$\sigma_{\text{max II, см}^2}$
SF <sub>6</sub>	0,00	$5,7 \cdot 10^{-16}$		
CCl <sub>4</sub>	0,02	$1,3 \cdot 10^{-16}$	0,6	$1,0 \cdot 10^{-16}$
CF <sub>3</sub> J	0,05	$7,8 \cdot 10^{-17}$	0,9	$3,2 \cdot 10^{-17}$
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0,15	$5,4 \cdot 10^{-17}$		
BCl <sub>3</sub>	0,4	$2,8 \cdot 10^{-17}$		
HBr	0,5	$5,8 \cdot 10^{-17}$		
HCl	0,6	$3,9 \cdot 10^{-18}$		
H <sub>2</sub> O	6,4	$4,8 \cdot 10^{-18}$	8,6	$1,3 \cdot 10^{-18}$
O <sub>2</sub>	6,2	$1,3 \cdot 10^{-18}$		
CO <sub>2</sub>	7,8	$5,1 \cdot 10^{-19}$		

упругих соударений. Как будет отмечено дальше, в многоатомных молекулах в щели Оре, видимо, доминируют колебательные потери энергии, сечения которых, как и сечения захвата, достигают  $\sim 10^{-18} \text{ см}^2$ , что понижает вероятность захвата. Роль этих потерь оказывается, таким образом, аналогичной роли легкого замедлителя, предотвращающего захват нейтронов ядрами  $\text{U}^{238}$  в смеси изотопов урана. Однако надо, конечно, иметь в виду, что к уменьшению выхода позитрония приводят оба конкурирующих процесса — и колебательные потери энергии, и диссоциативный резонансный захват позитрона.

Под ингибированием путем замедления позитронов, приводящего к их утечке под щель Оре, имеются в виду прежде всего неупругие потери энергии позитронов на возбуждение колебательных и вращательных уровней молекул.

В отсутствие таких потерь, например, в инертных газах, замедление позитронов определяется исключительно упругими соударениями. В этих условиях минимальная вероятность образования позитрония при «прямоугольном» спектре замедленных позитронов равнялась бы

$$P = \frac{E^* - (V - 6,8)}{E^*} \left\{ 1 - \frac{\sigma_s}{N\sigma_{Ps}} \left[ 1 - e^{\frac{-\sigma_{Ps}N}{\sigma_s}} \right] \right\}, \quad (51)$$

т. е. была бы близка к  $P = \Delta / E^*$  даже при весьма малом отношении сечений образования позитрония ( $\sigma_{Ps}$ ) и упругого рассеяния ( $\sigma_s$ ). Однако, благодаря возбуждению колебательных и вращательных уровней, средняя потеря энергии позитрона на одно соударение с многоатомной молекулой оказывается, по-видимому, в десятки и сотни раз больше, так что соотношение (51) в общем случае может применяться лишь для определения нижнего предельного значения  $\sigma_{Ps}$ .

Для качественных представлений о соотношении упругих и неупругих потерь энергии позитронов полезно обратить внимание на экспериментальные данные о средних потерях энергии электронов (в области ниже  $V - 6,8 \text{ эв}$ ) в некоторых многоатомных газах, приведенные в [88] и на рис. 25.

Использование расчетов (см. [88]) возбуждения вращательных уровней азота и водорода и соответствующих экспериментальных данных приводит к выводу, что потери энергии, связанные с вращательным возбуждением, начинают преобладать над упругими лишь при весьма малых энергиях электронов  $E_e$  (порядка десятых долей электроновольта), когда характерная вращательная энергия  $B$  ( $E_J = BJ (J + 1)$ ); для азота, например,  $B = 2,5 \times 10^{-4} \text{ эв}$ ) оказывается больше характерной для упругих соударений передачи энергии порядка  $10^{-3} \frac{E_e}{M}$ . Сечения упругих соударений и вращательного возбуждения близки. При более высоких

энергиях электронов (но еще недостаточных для возбуждения электронных уровней и выбивания других электронов) основную роль в потерях энергии начинает играть возбуждение колебательных уровней. Сечения подобных процессов относительно малы, например, для возбуждения первого колебательного уровня водорода с энергией 0,42 эВ  $\sigma_{\max} \approx 2,3 \cdot 10^{-2} \cdot \pi a_0^2 \approx 2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ , что примерно на два порядка меньше  $\sigma_s$ , однако передача энергии здесь велика и с избытком компенсирует малость сечения. В итоге

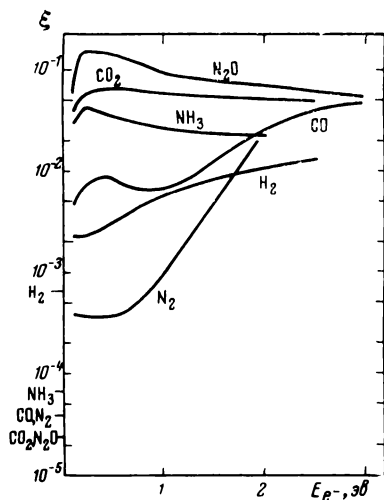


Рис. 25. Средние потери энергии электронов при столкновении с молекулами многоатомных газов

На оси ординат приведены для некоторых молекул величины  $\xi$  при малых энергиях электронов

вращательные потери могут оказаться существенными лишь на стадии термализации позитрония. При более же высоких энергиях, играющих основную роль в непосредственном ингибировании образования позитрония, преобладают, видимо, потери энергии позитронов на возбуждение колебательных уровней молекул, которое успешно может конкурировать здесь с ингибированием путем захвата позитронов.

Обратимся теперь к экспериментальным данным по ингибированию образования позитрония.

Возможность прилипания медленных позитронов к молекулам фреона была предположена еще первооткрывателем позитрония — Дейчем [25] для объяснения некоторого возрастания скорости аннигиляции позитронов во фреоне при малых давлениях. Интересные данные были получены в опытах и расчетах Хьюза и Ву с сотр. [99, 100], изучавших влияние статических электрических полей на вероятность образования позитрония в газах. В гелии, неоне, аргоне, водороде и азоте было обнаружено увеличение  $P$  в электрических полях из-за возвращения медленных позитронов в щели Оре, и на этой основе рассчитаны сечения рассе-



яния медленных позитронов атомами инертных газов (приведенные выше, как  $\sigma_{s\text{ min}}$ , в табл. 3). Однако в  $\text{CO}_2$ , метане, этане и фреоне подобный эффект не наблюдался (см. табл. 2), видимо, вследствие преобладания захвата или неупругого рассеяния медленных позитронов (под щелью Оре) над их ускорением полем. Добавки даже незначительных количеств этих газов к аргону уничтожали действие поля, стимулирующего образование позитрония. Особенно любопытный результат был получен для  $\text{SF}_6$  — здесь электрическое поле ингибировало образование позитрония, предположительно благодаря возвращению позитронов в область резонансного захвата с диссоциацией в пределах самой щели Оре. Различные варианты ингибирования проявляются и в недостижимости 100%-ного выхода позитрония в электрических полях для двухатомных газов типа  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{N}_2$  и даже для одноатомных инертных газов.

По данным Тао, Белла и Грина [76], полученным из анализа трехкомпонентного временного спектра аннигиляции позитронов в аргоне (при 51 атм), примерно 18—23% всех позитронов образуют комплекс  $\text{Ar}e^+$ , который возникает до выхода позитронов под щель Оре, параллельно с пара-позитронием и проявляется в «мгновенном» пике временного спектра.

Поскольку в аргоне нет ни колебательных, ни вращательных потерь энергии позитронов, то для анализа этих данных применимо соотношение (51), позволяющее получить из указанной цифры отношение сечений захвата  $e^+$  ( $\sigma_c$ ) с образованием стабилизированного комплекса  $\text{Ar } e^+$  и упругого рассеяния ( $\sigma_s$ ) позитронов атомами аргона:

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_s} \approx 0,2 \cdot \frac{1}{N} \approx 8 \cdot 10^{-6}.$$

Очевидно, образование с указанной вероятностью комплекса  $\text{Ar } e^+$  выше щели Оре исключается — оно потребовало бы условия  $\sigma_c \approx 0,2 \sigma$ , где  $\sigma$  — сечение возбуждения аргона, а в пределах щели Оре столь большое значение  $\sigma_c$  приводило бы к сильнейшему самоингибированию образования позитрония в аргоне.

Много сведений о механизме ингибирования образования позитрония и константах элементарных процессов с участием позитронов и атомов позитрония может быть получено из анализа данных об аннигиляции позитронов в газовых смесях.

Модельными системами могут послужить смеси инертных газов, для которых, как это видно из табл. 5, реализуются самые разнообразные варианты взаимного расположения щелей Оре, и при этом вероятности образования позитрония удовлетворительно описываются моделью Оре (см. табл. 2).

Среди проблем, решению которых могли бы помочь опыты со смесями инертных газов и с добавками многоатомных газов к инертным, назовем следующие — определение соотношения сечений упругого рассеяния и различных вариантов неупругого

Таблица 5

Характеристики модели Оре для аннигиляции  
позитронов в инертных газах

	Газ				
	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$V$ , эв	24,6	21,6	15,8	14,0	12,1
$E^*$ , эв	19,8	16,5	11,6	9,9	8,3
$V - 6,8$ , эв	17,8	14,8	9,0	7,2	5,3
$P_{\max} = 6,8/V$	0,28	0,32	0,43	0,49	0,56
$P = \frac{E^* - (V - 6,8)}{E^*}$	0,10	0,10	0,22	0,27	0,36

взаимодействия медленных позитронов с атомами и молекулами (и соответствующего соотношения разных энергетических потерь); исследование возникновения различных комплексов с участием позитронов, в частности, двухатомных молекул инертных газов с позитроном в качестве связующего звена; установление степени термализации позитронов до их аннигиляции ниже щели Оре; определение параметров упругого замедления и различных превращений атомов позитрония.

К сожалению, однако, сведения об ингибировании позитрония в газовых смесях еще весьма бедны, а иногда к тому же противоречивы. Много опытов со смесями было проведено в свое время в лаборатории Дейча Дулитом и Гиттельманом. Но их результаты, вошедшие в отчеты и диссертации, лишь кратко приводятся в книге [13] и обзоре [10]. На основании имеющейся информации трудно судить о том, какую роль играли в разных работах эффекты ингибирования и тушения до позитрония, тем более что данные о влиянии малых добавок многоатомных газов, полученные в разных работах, подчас сильно различаются.

Чуть ли не единственным исследованием поведения позитронов в смесях инертных газов явилось наблюдение Дулита (см. [13]), заметившего возрастание вероятности образования позитрония в аргоне (1 атм) при добавлении малых количеств криптона ( $P = P_{\max}$  при  $10^{-3} - 10^{-4}$  атм Kr). Однако количественные результаты этого эксперимента и возможные на его основе расчеты соотношения сечений образования позитрония в криптоне и упругого замедления позитронов в аргоне в печати не появились.

Наиболее подробные данные об аннигиляции позитронов в смесях были получены Леунгом и Полом [110] для смесей аргона с пропаном. В указанной работе использовались как метод измерения временного спектра аннигиляции, так и определение вклада  $2\gamma$ -совпадений по Понду [63]. Основные результаты [110] даны в табл. 6.

Таблица 6

Данные об аннигиляции позитронов в аргоне, углеводородах и смесях аргон—пропан

Вещество	Вероятность образования позитрония $P$ , %	
	газ	жидкость
Аргон	$35,2 \pm 3,5$	$10 \pm 1$
Аргон+0,2% пропана	100 (относительно)	$20 \pm 2$
Аргон+0,5% пропана	96—97 (относительно)	$27 \pm 2$
Аргон+7% пропана		$64 \pm 3$
Аргон+10% пропана	$52,8 \pm 3,7$	
Аргон+22% пропана	$45,1 \pm 5,0$	
Пропан	$43,0 \pm 2,7$	$39 \pm 2$
Этан	$43 \pm 4$	$41 \pm 3$

Экспериментальные факты таковы: 1) в жидком аргоне величина  $P$  гораздо меньше, чем в газообразном (этого различия нет для углеводородов); 2) плавный подъем  $P$ , наблюдающийся для жидкого аргона, начиная с самых малых концентраций добавок пропана, отсутствует в случае газа. Здесь малые добавки пропана (0,2—1%), напротив, снижают выход позитрония, и лишь при концентрациях добавки в несколько процентов величина  $P$  восстанавливается.

Авторы работы [110] объясняют свои результаты тем, что, образуясь в жидком аргоне, позитроний имеет большие шансы тут же погибнуть — развалиться в новых соударениях, если его энергия больше 6,8 эв (образование выше щели Оре) или испытать резонансную pick-off-аннигиляцию. Весьма быстрое тушение позитрония может восприниматься, как ингибирование его образования не только в опытах по определению скорости счета  $2\gamma$ -совпадений, но и при наблюдении временных спектров аннигиляции.

Роль пропана состоит в том, что он стабилизирует атомы позитрония путем неупругих соударений, выводя их под «опасную» зону. В газовой фазе подобные эффекты быстрого тушения не успевают проявиться, и потому наблюдаемая величина  $P$  в газообразном аргоне значительно больше, чем в жидком. Нельзя, однако, сказать, чтобы такая трактовка была единственно возможной. В самом деле, при времени жизни долгоживущей компоненты аннигиляции  $\tau_2 \approx 10^{-9}$  сек полное ее тушение в жидком аргоне и сохранение в газе отвечает неравенству  $4 \cdot 10^{-11} \gg \sigma v \gg 4 \cdot 10^{-14}$  см<sup>3</sup>/сек, где  $\sigma$  — сечение гибели атомов позитрония, а  $v$  — их средняя скорость. Между тем скорость «самотушения» позитрония в аргоне за счет pick-off-аннигиляции в аргоне равняется, согласно [59, 111], всего  $10^{-14}$  см<sup>3</sup>/сек (а для пропана  $3 \cdot 10^{-14}$  см<sup>3</sup>/сек [110]).

Возможно, например, что в жидком аргоне позитрон, кроме упругих потерь, может замедляться в каких-то коллективных взаимодействиях, обеспечивающих самоингибирование замедлением. Добавление же пропана может снижать такие потери энергии: представим себе, например, возбуждение экситона или ионизацию в чистом твердом теле, с большой шириной полосы — при наличии примесного уровня потеря позитроном энергии в одном акте взаимодействия уменьшается. Кстати, ввиду близости температур кипения и плавления свойства жидкого аргона близки к твердому.

Другой вариант — при образовании позитрония в жидкости рядом сохраняется ион  $Ag^+$ , и известный клеточный эффект может привести к тому, что этот ион вновь отберет электрон от позитрония. Молекулы же пропана с геометрическим сечением дают перезарядку  $Ag^+ \rightarrow Ag$  и тем самым стабилизируют позитроний. Наконец, добавление пропана может существенно влиять на свойства пузырьков, образующихся в сжиженных газах вокруг атомов позитрония, и свойства гроздьев упорядоченных молекул газа, формирующих своеобразные микрокристаллиты вокруг положительных ионов вроде  $(e^+ M)$ . При этом, конечно, должны измениться все количественные оценки энергий в модели Оре.

К числу других добавок, повышающих вероятность образования позитрония в аргоне, относятся азот, кислород [59] и окись азота [112]. Методом регистрации  $3\gamma$ -совпадений было показано, что выход позитрония в аргоне возрастает примерно на 20% при молярной концентрации кислорода  $10^{-5}$  и примерно на 50% при добавлении к аргону 10% азота [59].

Анализом временных спектров аннигиляции было установлено, что прибавление малых количеств (до 8%) окиси азота к аргону повышает вероятность образования позитрония от 37 до 55% [112].

Количественная трактовка увеличения выхода позитрония примесями была развита в недавней работе [113], в которой методом угловой корреляции исследовались процессы конверсии позитрония на молекулах  $O_2$  и  $NO$  (добавки к аргону при давлении 120 *атм*). Было отмечено, что с ростом концентрации  $O_2$  и  $NO$  выход позитрония возрастает, и при давлениях  $O_2$  более 1 *атм* и  $NO$  более 0,01 *атм* вероятность образования позитрония достигает значений, соответствующих чистым  $O_2$  и  $NO$  ( $\sim 45\%$ ). Эти факты можно объяснить, если учесть, что часть позитронов с энергиями ниже щели Оре для аргона может образовывать атомы позитрония на молекулах таких примесей, для которых потенциалы ионизации, а следовательно, и энергетические пороги образования позитрония, лежат ниже, чем для аргона. Действительно, нижняя граница щели Оре расположена для  $O_2$ ,  $NO$ ,  $N_2$  и пропана соответственно на 3,6; 6,6; 0,2 и 4,6 эв ниже, чем для аргона. Пренебрегая неупругими потерями энергии позитронов на примесях  $O_2$  и  $NO$  ввиду ма-

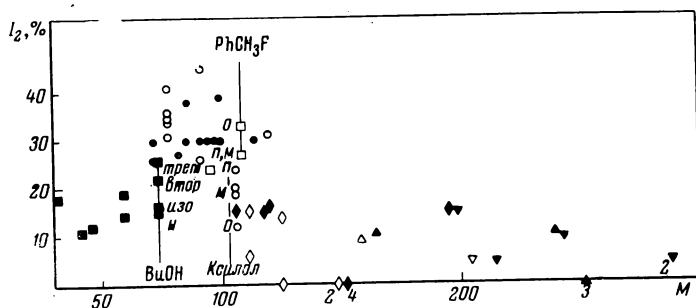


Рис. 26. Сводка данных о доле долгоживущей компоненты временного спектра аннигиляции позитронов в некоторых органических соединениях.

Цифры вблизи точек означают количество в молекуле галогенных заместителей, обозначенных соответствующими знаками

О и ● — незамещенные ароматические молекулы и спирты соответственно; ароматические молекулы заместителями F, Cl, Br, J, обозначены соответственно □, ◇, △, ▽; спирты с заместителями Cl, Br, J, OH — ◆, ▲, ▼, ■

лости их концентраций и рассматривая, таким образом, в качестве конкурирующих процессов образование позитрония на примесях и упругое рассеяние на аргоне, авторы [113] получили такие минимальные соотношения сечений названных процессов:

$$\frac{(\sigma_{Ps})_{O_2}}{(\sigma_s)_{Ar}} \geq 4 \cdot 10^{-2}; \quad \frac{(\sigma_{Ps})_{No}}{(\sigma_s)_{Ar}} \geq 1.$$

Переходя теперь к опытам с жидкостями, отметим прежде всего влияние самоингибирования, наиболее ярко проявляющееся при сопоставлении выхода позитрония в органических соединениях. Большое число таких соединений было систематически обследовано в лабораториях Хатчера [114, 115], Берко [116, 117], Хогга [118, 119], миланской группы из CISE [120] и в нашей работе [70].

Сводка результатов приводится на рис. 26, где разделены данные для алифатических и ароматических углеводородов, их галогидные и некоторых других производных. По оси абсцисс даны молекулярные веса, по оси ординат — вклад долгоживущей компоненты  $I_2$  (%), который предположительно составляет  $3/4$  от выхода позитрония  $P$ .

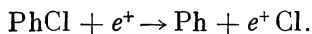
Хотя подчас наблюдается довольно большой разброс данных, особенно полученных в различных лабораториях, можно с уверенностью отметить следующие основные результаты. Вероятность образования позитрония во многих углеводородах ( $C_nH_{2n+2}$  при  $n = 5 \div 8$ , бензол, толуол, пропилбензол, циклогексан) составляет около 40—50% ( $I_2 \approx 30 \div 40\%$ ) и близка к ожидаемой по

модели Оре. Так, для бензола  $E^* = 4,72$  эв, а  $V = 9,25$  эв, так что

$$\frac{\Delta}{E^*} = \frac{E^* - (V - 6,8)}{E^*} = 48\%.$$

При переходе же к спиртам и особенно галоидопроизводным наблюдается сильное уменьшение выхода позитрония, нарастающее в ряду хлор — бром — иод [114] и мало зависящее от природы углеводородов [119]. Для всех галоидопроизводных бензола модель Оре дает  $\Delta / E^* \approx 50 \div 55\%$ , на опыте же значения  $P$  равны 20% для PhCl, 10—12% для PhBr и 6% для PhI.

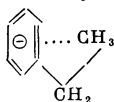
Хатчер [115] показал, что значения  $P$  для галоидопроизводных хорошо согласуются с предсказаниями модели Оре (в варианте формулы (44) при  $w^* = 1$ ), если принять за верхнюю границу щели энергию диссоциации наиболее слабой (C—Hal) связи:  $E = D_{\text{C—Hal}}$ , т. е. в предположении, что позитроны замедляются и выходят под щель Оре, разрывая эти связи. Более вероятным здесь представляется, однако, самоингибирование путем захвата позитронов с диссоциацией типа



Энергия сродства позитронов к атомам галогенов  $Q_{e^+\text{Hal}}$  должна быть значительно меньше аналогичной величины для электрона и вряд ли может существенно изменить порог реакции по сравнению с энергией связей C—Hal.

В пользу механизма захвата позитрона (с диссоциацией) говорит и то, что вероятность образования позитрония убывает с усилением дипольного характера молекул среды, с ростом локализации отрицательного электрического заряда\*. Этот факт был отмечен в [114] не только на примерах галоидопроизводных

\* Несколько особняком стоит интересный пример самоингибирования образования позитрония, отмеченный в работе Залукаева, Викина и Перфильева [121]. В ряду алкилбензолов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$  и производных индандиола, включающих концевую группу  $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ , где  $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ , вклад долгоживущей компоненты  $I_2$  резко уменьшается при  $\text{X} = \text{C}_2\text{H}_5$ . Так, например, значения  $I_2$  в ряду  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$  соответственно приведенным выше X таковы:  $39,2 \pm 2$ ;  $32,4 \pm 2$ ;  $18,9 \pm 2$ ;  $29,2 \pm 2$ ;  $30,8 \pm 2$ . Одновременно для производных индандиола при  $\text{X} = \text{C}_2\text{H}_5$  резко возрастает антикоагуляционная активность и соответственно убывает протромбиновый индекс. Между тем, упомянутая активность определяется внутримолекулярным донорноакцепторным взаимодействием, в котором группа  $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$  играет роль донора. Авторы [121] предположили, что особенно активные донорные свойства этилбензольного остатка связаны с образованием дополнительного комплекса с переносом заряда между ароматическим кольцом и метилом типа



Таким образом, отмечена интересная корреляция между самоингибированием образования позитрония и биореактивностью молекул, несомненно заслуживающая детального изучения.

(или спиртов [114а], но и сравнением выхода позитрония в *о*-, *м*- и *п*-ксилоле. Благодаря индуктивному влиянию электронодонорных метильных групп на бензольном кольце здесь сосредоточен избыточный отрицательный заряд, степень локализации которого убывает в ряду *о*-, *м*-, *п*-ксилол. Соответственно  $P_o(32\%) > P_m(25\%) > P_n(16\%)$ .

Наиболее резкое самоингибирование, полностью уничтожающее образование позитрония, наблюдается в соединениях, содержащих два или более атомов галогена (дихлорбензол, бромформ,  $CCl_4$ ) или нитрогруппы (динитробензол). Действительно, например, энергия связи  $C-Cl$  в  $CCl_4$  равняется  $\sim 3$  эв, потенциал ионизации  $CCl_4 - 11,1$  эв, так что, определяя ширину щели Оре по Хатчеру [115], даже без учета сродства позитрона, получаем  $\Delta = -1,3$  эв, т. е. щель Оре в  $CCl_4$  полностью «закрывается» из-за возможности захвата позитрона с диссоциацией. Однако значительная вероятность прилипания позитронов в  $CCl_4$  (скорее всего, за счет реакции  $CCl_4 + e^+ \rightarrow CCl_3 + Cl^{e+}$ ) имеется и при энергиях, заметно превышающих прочность связи  $CCl_3 - Cl$ . Только этим может объясняться чрезвычайно сильное ингибирование образования позитрония в бензоле (верхняя граница щели Оре  $E = 4,72$  эв) малыми добавками  $CCl_4$ , наблюдавшееся Ормродом и Хоггом

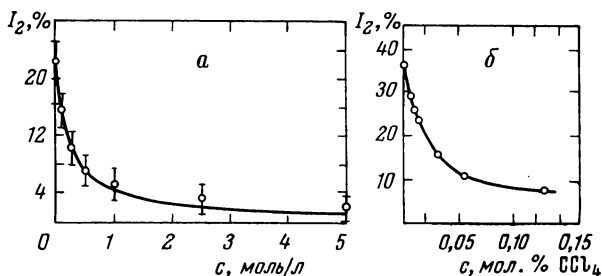


Рис. 27. Ингибирование образования позитрония в растворах малыми добавками

а —  $NaNO_3$  в воде [54]; б —  $CCl_4$  в бензоле [118]

[118] (см. рис. 27). Этот случай явно близок к также изображенному на рис. 27 первому примеру химического ингибирования — действию добавок анионов  $NO_3^-$  и  $NO_2^-$  в воде, по данным Грина и Белла [54], предположивших в данном случае прилипание позитрона с образованием  $e^+NO_3^-$  и  $e^+NO_2^-$ .

Подобный механизм ингибирующего действия  $NO_3^-$  оспаривается в работе [121] на том основании, что во временном спектре аннигиляции позитронов в воде при добавлении  $NO_3^-$  не появляется новой компоненты. Авторы [121] склоняются к объяснению

ингибирующего действия упомянутых выше анионов неупругим замедлением позитронов — подобно рассматриваемому далее примеру добавок  $C_6H_5I$  и  $C_6H_5Cl$  к бензолу [70]. Они утверждают также, что и галогенанионы оказывают слабое ингибирующее действие в водных растворах. Такое действие не было, однако, отмечено в других экспериментах, в том числе и в недавней работе Хорстман [123], показавшей, например, что ингибирующее действие  $SnCl_4$  обнаруживается лишь в концентрированных растворах  $HCl$  и связано, видимо, с прилипанием позитронов к комплексным анионам  $SnCl_5^-$  и  $SnCl_6^{2-}$ . В последней работе, между прочим, проводится четкое разграничение между вкладом долгоживущей компоненты временного спектра аннигиляции  $I_2$  и фактической долей образования триплетного позитрония  $N_t^0$ . Скорость распада долгоживущей компоненты в насыщенных растворах конвертирующих добавок определяется как

$$\lambda_t = \frac{1}{4} \lambda_s^0 + \lambda_p,$$

а в растворах окислителей как  $\lambda_t = \lambda_{ox} + \lambda_p$ . Отношение  $I_2 / N_t^0$  является функцией кинетических констант и потому даже при постоянном  $N_t^0$  величина  $I_2$  зависит от температуры, что и было обнаружено на опыте [123].

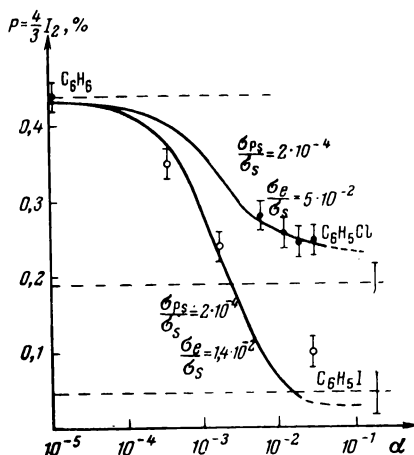


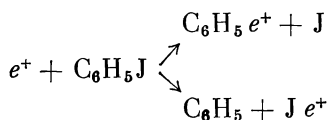
Рис. 28. Ингибирование образования позитрония в бензоле малыми добавками хлорбензола и иодбензола [70]

$\alpha$  — отношение числа молей примеси к числу молей растворителя

Еще один пример химического ингибирования (сильное снижение образования позитрония в бензоле малыми добавками иодбензола и хлорбензола) наблюдался в нашей лаборатории (см., в частности, [70] и рис. 28). Однако этот пример несколько отличается от изображенных на рис. 27. Если для чистого  $CCl_4$  и, видимо, для весьма концентрированных растворов нитратов собст-



венная щель Оре отсутствует, т. е.  $I_2 = 0$ , то для чистых хлорбензола и иодбензола наблюдается образование позитрония. Поэтому ингибирующее действие малых концентраций этих добавок в бензольной щели Оре можно объяснить либо захватом позитронов с диссоциацией типа



(на основе формулы (44) при  $w^* \approx 1$ ), либо неупругим замедлением позитронов под бензольную щель Оре, например за счет возбуждения электронных уровней примесей, как это было принято в [68].

Остановимся теперь на оценках сечений  $\sigma_{\text{инг}}$  реакций с участием позитрона, приводящих к ингибированию образования позитрония.

Можно считать, что для концентрации примеси  $n_{1/2}^*$  ( $\text{см}^{-3}$ ), отвечающей уменьшению вдвое вероятности образования позитрония, справедливо соотношение  $n_{1/2}^* \bar{\sigma}_{\text{инг}} v T = \ln 2$ , где усреднение сечений  $\sigma_{\text{инг}}$  и скорости позитрона  $v$  происходит по всей щели Оре основного вещества, а  $T$  — время прохождения позитрона сквозь эту щель. Именно величина  $T$  и создает главную неопределенность такого расчета. При чисто упругом замедлении  $T_{\text{упр}} = N / n_0 \sigma_s \bar{v}$  ( $n_0$  — концентрация молекул основного вещества,  $\text{см}^{-3}$ ). Для бензола  $\sigma_s \approx 10^{-15} \text{ см}^2$ ,  $N = 5 \cdot 10^4$ ,  $\bar{v} \approx 10^8 \text{ см / сек}$ , так что  $T_{\text{упр}} \approx 10^{-10} \text{ сек}$ .

Такая длительность пребывания позитрона в щели Оре отвечала бы довольно малым сечениям ингибирования:  $\sim 4 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$  для  $\text{CCl}_4$  и  $\sim 6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$  для  $\text{PhJ}$  и  $\text{PhCl}$ . Поскольку, однако, наряду с упругими потерями энергии позитронов имеются существенно преобладающие потери на колебательное (и вращательное) возбуждение, фактическое время прохождения позитронов сквозь щель Оре  $T \ll T_{\text{упр}}$  и соответственно фактические сечения ингибирования гораздо больше приведенных выше. Принимая для воды  $T \approx 10^{-13} \text{ сек}$ , Грин и Белл [54] приводят для захвата позитронов анионами  $\text{NO}_3^-$  сечение  $\sigma_c = 1,7 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ , по-видимому, завышенное, ибо в данном случае  $n_{1/2} = 1,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  против  $1,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  для  $\text{CCl}_4$  и  $1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  для  $\text{PhJ}$  и  $\text{PhCl}$ .

В дальнейшем из опытов по ингибированию можно будет, по-видимому, опираясь на максимально возможные величины сечений, получить довольно точные оценки времени замедления позитронов в щели Оре и тем самым охарактеризовать механизм энергетических потерь в газовой и жидкой фазах в области энергий порядка электроновольт. Интересной задачей представляется также сопоставление ингибирующей способности ряда органических соединений с их радиационной стойкостью к образованию

радикалов, ибо, согласно концепции Воеводского и Молина [124], выход радикалов при радиационных воздействиях определяется положением первого электронного уровня возбуждения и прочностью наиболее слабой связи в молекуле, т. е. параметрами, играющими важную роль при ингибировании образования позитрония.

С другой стороны, как отметили недавно Тао и Ли [124а], в ряду твердых поликристаллических ароматических производных, являющихся донорами электронов, вероятность образования позитрония (интенсивность долгоживущей компоненты  $I_2$ ) убывает с возрастанием сродства к электрону. В случае же ароматических акцептов электронов позитроний практически вовсе не образуется.

Как явствует из всего сказанного, проблема химического ингибирования образования позитрония оказывается теснейшим образом связанной с изучением элементарных процессов взаимодействия электронов с молекулами. Даже для газов имеющиеся сейчас данные о сечениях ионизации, электронного, колебательно-го и вращательного возбуждения электронным ударом, различных вариантов прилипания электронов с энергиями до  $\sim 10$  эв еще довольно скудны. Что же касается аналогичных данных для жидкостей, то они попросту отсутствуют. Поэтому важнейшей задачей на будущее представляется детальное изучение ингибирования образования позитрония в модельных газовых и жидких системах (индивидуальных веществах и смесях), роли внешних электрических полей, природы и концентрации различных добавок, а также построение общих расчетных методов, позволяющих количественно интерпретировать получаемые данные. Решение этой задачи превратит химию позитрония в важный раздел современной химии высоких энергий.

## Глава VI

### ВЛИЯНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ВРЕМЯ ЖИЗНИ ПОЗИТРОНОВ И ОБРАЗОВАНИЕ ПОЗИТРОНИЯ. МОДЕЛЬ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА И РОЛЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ. АНОМАЛИИ МАГНИТНОГО ТУШЕНИЯ ПОЗИТРОНИЯ

Влияние фазовых переходов на аннигиляцию позитронов было установлено в 1953 г. Беллом и Грэмом [66] одновременно я первыми доказательствами самого факта образования позитроние в конденсированной фазе. В этой работе было показано наличие наряду с короткоживущей также и связанной с позитронием долгоживущей компоненты временного спектра аннигиляции позитронов в пластической сере и в плавленом кварце при ее отсутствии в моноклинной сере и в кристаллическом кварце. Вместе с тем, на примерах льда, полистирола и тефлона было показано, что время жизни этой компоненты ( $\tau_2$  порядка  $10^{-9}$  сек) с уменьшением температуры не возрастает, как можно было бы ожидать для газокинетической модели тушения позитрония в свободных соударениях, а, напротив, убывает. Подобная температурная зависимость  $\tau_2$  играет важную роль в интерпретации поведения позитрония в конденсированной фазе.

В подтверждение перечисленных результатов Грэм и Стюарт [125] обнаружили повышение, почти вдвое, вероятности  $3\gamma$ -аннигиляции при переходе от кристаллического к плавленому кварцу, а Пейдж и Хейнберг с сотр. [126—128] установили связь узкой компоненты в кривых угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов с наличием долгоживущей компоненты во временном спектре аннигиляции позитронов и нашли, что узкая компонента есть в плавленом кварце, но отсутствует в кристаллическом.

Среди ранних исследований образования позитрония в конденсированной фазе надо еще отметить наблюдения уменьшения вероятности  $3\gamma$ -аннигиляции (в основном за счет уменьшения  $\tau_2$ ) при охлаждении льда и замороженных метилового спирта и глицерина [129], а также работу Стюарта [81], показавшего усиление узкой компоненты угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов, т. е. усиление образования позитрония при нагревании теф-

лона от 77° К до 525° К. В ряде работ была показана важная роль плавления в образовании и гибели позитрония.

Так, наблюдая временной спектр аннигиляции позитронов в нафталине, Ландес, Берко и Зучелли [117] обнаружили, что интенсивность долгоживущей компоненты выше точки плавления (80,2 °С) круто возрастает от  $I_2 = 9\%$  до  $I_2 = 29\%$ . Одновременно возрастает и время жизни этой компоненты — от  $\tau_2 \approx 1,3 \cdot 10^{-9}$  до  $2,6 \cdot 10^{-9}$  сек. Долгоживущая компонента отсутствует также и в твердом антрацене [112], но появляется в жидком антрацене, где  $I_2 = 40\%$ , а  $\tau_2 = 2,25 \cdot 10^{-9}$  сек [130, 131].

Де Зафра и Джойнер [82] подтвердили данные [117] другой методикой, показав, что при плавлении нафталина резко усиливается пик узкой компоненты (см. рис. 18). Напротив, в случае воды чрезвычайно узкий пик, отвечающий, согласно [82], термализованному позитронию, появляется не при плавлении, а при затвердевании — он наблюдается во льду и отсутствует в жидкой воде [82, 132] (рис. 29).

Существенную роль для понимания всего описываемого круга вопросов сыграла также работа Стампа [133], показавшего заметное уменьшение  $\tau_2$  для лусита, тефлона и полиэтилена при сжатии этих материалов давлением до 10 000 атм.

Перечисленные ранние работы дали главную часть экспериментального материала по конденсированной фазе, рассмотренного в обзорах [1—13]. Прежде чем перейти к более новым экспериментальным данным, остановимся на интерпретации основных исходных результатов.

При этом надо, конечно, четко разграничивать вопрос о вероятности образования позитрония и о времени его жизни в зависимости от состояния вещества.

Прежде всего надо подчеркнуть, что образование позитрония в конденсированной (особенно в твердой) фазе характерно далеко не для всех веществ. Согласно классификации Уоллеса [10], позитроний образуется в кристаллических или аморфных «молекулярных» веществах, в которых обмен электронами имеет место только внутри отдельных молекул, ковалентные же силы между молекулами, если они и существуют, имеют характер отталкивания.

Феррелл [6] предложил применять для рассмотрения вероятности образования позитрония в конденсированной фазе модель Оре, дополнив ее использованием энергии сродства позитрона ( $Q_{e+}$ ) и позитрония ( $Q_{Ps}$ ) в данной среде. При этом верхняя граница щели Оре  $E_{\max} = E^* - Q_{e+}$ , нижняя граница  $E_{\min} = V - 6,8 - Q_{Ps}$ , ширина щели

$$\Delta = (E^* - Q_{e+}) - (V - 6,8 - Q_{Ps}) = \Delta_0 - (Q_{e+} + Q_{Ps}),$$

т. е. меньше ширины щели в газе ( $\Delta_0$ ) на величину разности  $Q_{e+} - Q_{Ps}$ . Согласно этой трактовке, в ионных кристаллах (здесь  $E^*$

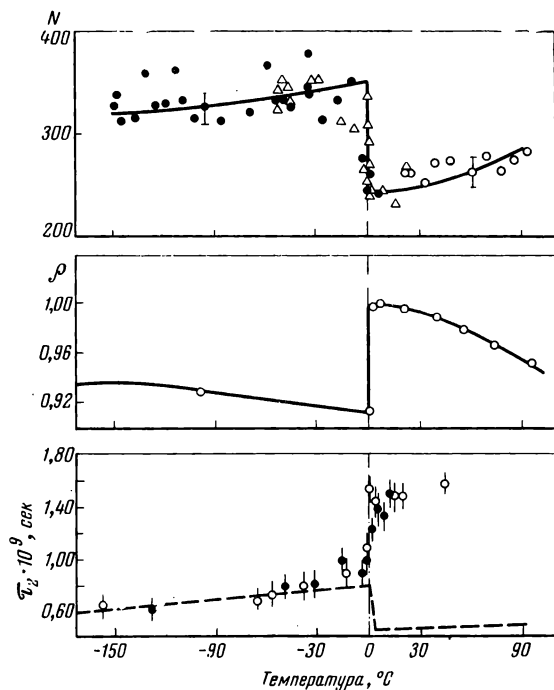


Рис. 29. Измерения счета совпадений в пике угловой корреляции [82] времени жизни ( $\tau_2$ ) долгоживущей компоненты временного спектра аннигиляции позитронов [44] и плотности в зависимости от температуры воды и льда

Пунктиром показана теоретическая зависимость  $\tau_2$  для решетки из твердых шаров  $S_0 r_0^2 = 30$  и  $\tau_0 = 0,35$

есть дно полосы проводимости и разность  $V - E^* = Q_{e^-}$  есть сродство электрона) типа Me—Hal  $Q_{e^+} \approx 3 \div 5$  эв,  $Q_{ps} < 0$  (что отвечает отсутствию свободного объема, который мог бы занять позитроний) и  $\Delta < 0$ , т. е. позитроний не образуется.

Как было указано выше, на вероятность образования позитрония наряду с основными параметрами щели Оре может сильно влиять прилипание позитронов в ходе их замедления или дополнительное замедление путем неупругого взаимодействия с отдельными молекулами и, добавим здесь, со всей кристаллической решеткой. Все эти процессы, снижающие верхнюю границу щели Оре или быстро выводющие позитроны под щель, конечно, зависят не только от химического состава вещества, но и от межмолекулярного взаимодействия. Однако эта возможная причина влияния фазовых переходов на вероятность образования позитрония теорией пока не рассматривалась.

Вторая причина связана с положением нижней границы щели Оре, т. е. с энергией сродства позитрония или, иными словами, с наличием свободного объема, в котором мог бы разместиться атом позитрония. Этот фактор, также непосредственно связанный с фазовыми переходами, рассматривался в большом числе работ, главным образом в связи с его влиянием уже не на вероятность образования позитрония, но на время его жизни  $\tau_2$ , на скорость его гибели в основном путем pick-off-аннигиляции.

Уменьшение  $\tau_2$  как с понижением температуры, так и со сжатием вещества было интерпретировано как следствие увеличения плотности вещества, уменьшения свободного объема, в котором может располагаться позитроний. Уоллес [134] предложил простую и весьма наглядную модель позитрония (расположенного в междоузлии) с периодической внутренней и экспоненциально затухающей внешней волновыми функциями. При этом нормированное на единицу значение

$$\psi_{\text{внешн}}^2 = \frac{k^2/\alpha}{\alpha + \frac{2mV}{\hbar^2}a + \frac{k^2}{\alpha}},$$

где  $\alpha = \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar}$ ;  $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ ;  $V$ —глубина ямы;  $E$ —энергия занятого позитронием уровня,  $a$ —радиус ямы. С уменьшением радиуса ямы  $a$ , т. е. свободного объема,  $\psi_{\text{внешн}}^2$  возрастает, а стало быть, увеличивается и перекрывание волновой функции позитрония с облаками электронов окружающих молекул, растет скорость pick-off-аннигиляции, падает  $\tau_2$ . Близкие соображения высказывались и в работе [82].

Более детальная трактовка распада позитрония в молекулярных веществах на основе «модели свободного объема» (иногда называемой также «моделью исключенного объема»), использованная авторами ряда последующих работ, была дана Брандтом, Берко и Уокером [44] (см. стр. 22). Эти авторы рассмотрели картину распределения плотности позитрония в решетке, схематически показанную на рис. 30, в следующих упрощающих предположениях: 1) пренебрегается взаимной поляризацией позитрония и решетки; 2) решетка представляется в виде областей прямоугольного потенциала высотой  $U_0$ , радиусом  $r_0$  («исключенный объем»  $v_0$ ) с электронной плотностью  $\rho_0$ , расположенных в центре объемов  $v_1$  с радиусом  $r_1$ . Для  $r_0 \leq r \leq r_1$   $U_1 = 0$  и  $\rho_1 = 0$ . Таким образом,  $v_1 - v_0$  есть «свободный объем» ячейки, а  $v^* = v_1 / v_0$  — приведенный свободный объем, равный обратной доле исключенного объема;  $(1 - 1/v^*)$  равняется доле свободного объема; 3) атомы позитрония считаются термализованными и рассматриваются в приближении нулевой скорости ( $\vec{k}_{\text{P}_3} = 0$ ).

Решение характеризующего константу скорости pick-off-аннигиляции  $\lambda_p$  уравнения

$$\lambda_p = \frac{1}{\tau_2} - \lambda_t^0 = \pi r_0^2 c \rho_0 \int_{(v)} \psi_{Ps} \psi_{Ps}^* dV$$

(где  $\lambda_t^0 = 1 / \tau_t^0 = 7,14 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ ) было получено путем расчета волновых функций позитрония для разных конфигураций решетки в приближении Вигнера — Зейтца.

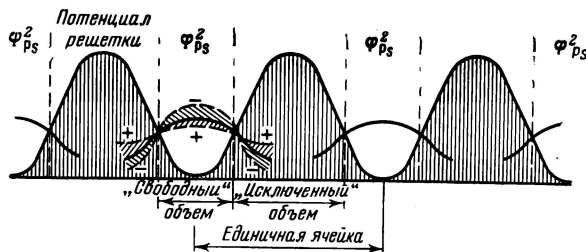


Рис. 30. Схема распределения квадрата волновой функции позитрония в кристаллической решетке (сплошная линия), а также распределения плотностей позитрона (+) и электрона (-) (пунктирные кривые), если Ps поляризуется решеткой [44]

Результат дается в [44] в виде соотношения

$$\lambda_p = \frac{\pi r_0^2 c \rho_0}{1 + F(u_0, r_0, r_1)}, \quad (52)$$

причем приводятся графики зависимости числа  $F(v^*)$  для различных значений безразмерных параметров рассеяния  $S_0 r_0^2 = 4m_e U_0 \times \times r_0^2 / \hbar^2$  и для трех геометрических конфигураций решеток — плоской, сферической и цепной (цилиндрической). Увеличение  $v^*$  от 1 до 1,10, т. е. появление в решетке «свободного объема», составляющего всего  $\sim 9\%$  от общего объема, сопровождается уменьшением скорости pick-off-аннигиляции в 1,1 — 1,6 раза для плоской ( $S_0 r_0^2 = 5 \div 30$ ), в 1,1—2,6 раза для сферической ( $S_0 r_0^2 = 50 \div 1000$ ) и в 1,1—5,7 раза для цилиндрической ( $S_0 r_0^2 = 5 \div 50$ ) геометрии. Дальнейшее аналогичное увеличение свободного объема решетки еще сильнее влияет на рост  $\tau_2$ .

Авторы [44] провели сопоставление своих расчетов с результатами выполненных ими же экспериментов по температурной зависимости  $\tau_2$  в воде (и во льду), глицерине и тефлоне в широком интервале температур от 78 до 340 °K. Величина  $\rho_0$  принималась равной  $3,8 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ , что соответствует иону  $\text{Ps}^-$  ( $\tau = 1 / \pi r_0^2 c \rho_0 = 0,35 \cdot 10^{-9} \text{ сек}$ ). Параметры рассеяния  $S_0 r_0^2$  выбирались равными

10—15 для тефлона, 20 для глицерина, 30 для воды. В случае воды расчет проводился для сферической решетки, для тефлона и глицерина бралась цепная (цилиндрическая) конфигурация, отвечающая более сильной зависимости  $\tau_2$  от  $v^*$ . Сама же зависимость  $v^*$  от температуры есть просто температурная зависимость обратной плотности исследуемого вещества.

Данные для тефлона, глицерина и льда оказались в хорошем согласии с расчетом. Однако в области аномального температурного увеличения плотности воды (0—4° С) величина  $\tau_2$  не уменьшалась, а, напротив, резко возрастала, как это было показано на рис. 29.

Величина  $I_2$  при плавлении льда падает от  $45 \pm 5\%$  (лед) до  $25 \pm 5\%$  (вода). При дальнейшем нагревании воды постепенно восстанавливается зависимость  $\tau_2$  от температуры, описываемая моделью свободного объема. Для объяснения аномального хода  $\tau_2$  при плавлении льда авторы [44] предположили возможность резкого изменения здесь параметров  $S_0 r_0^2$ , и (или)  $\rho_0$ .

Эксперименты последних лет подтвердили плодотворность применения модели свободного объема для описания ряда фактов изменений скорости аннигиляции позитронов с температурой и давлением. Вместе с тем были обнаружены и новые факты, потребовавшие некоторой модификации этой модели, о чем будет сказано ниже.

Гендерсон и Миллетт [135] наблюдали зависимость  $\tau_2$  и  $I_2$  для 22 органических жидкостей от давления в области 1—1250 атм и установили линейное возрастание  $\tau_2$  с увеличением отношения удельных объемов  $V/V_0$ . Были отмечены резкие изменения  $\tau_2$  и уменьшения  $I_2$  в точках фазовых переходов для трех жидкостей, затвердевавших под действием высокого давления.

Весьма подробное исследование зависимости  $\tau_2$  и  $I_2$  от температуры (до 200° С) и давления (до 6000 атм) для ряда веществ было выполнено Вилсоном, Джонсоном и Стампом [136].

Важным результатом этой работы явилось разделение эффектов плотности и температуры. В опытах с изменением давления была установлена зависимость вида:

$$\tau_2 = \tau_2^0 \exp \left\{ - \frac{\mu \Delta V}{V_0} \right\}, \quad (53)$$

которая может трактоваться и как линейная, ибо  $\frac{\mu \Delta V}{V_0} \ll 1$ . Здесь  $\Delta V = V_0 - V$ , т. е. зависимость (5) отвечает линейному росту  $\tau_2$  с увеличением относительного удельного объема вещества  $V/V_0$ . Полученные в [136] (при 30° С и разных давлениях) результаты для твердых тел (полимеры — тефлон, полиэтилен, люцит) и жидкостей (вода, изопропиловый спирт, глицерин и бензол, затвердевающий при высоких давлениях) даны на рис. 31. Величина



коэффициента  $\mu$  лежит в пределах от  $\mu = 2,5 \pm 0,4$  (вода) до  $6,8 \pm \pm 0,8$  (глицерин), для полимеров  $\mu = 4,3 \div 5,0$ .

Вероятность образования позитрония в жидкостях оказалась не зависящей от давления, в твердых же полимерах отношение  $I_2 / (I_2)_0$  убывает со сжатием вещества.

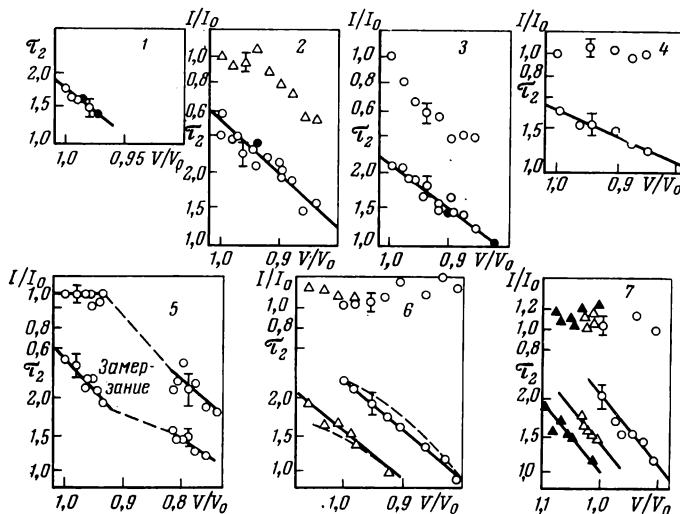


Рис. 31. Зависимость времени жизни ( $\tau_2$ ) и интенсивности ( $I_2$ ) долгоживущей компоненты временного спектра аннигиляции позитронов в люците (1), тефлоне (2), полиэтилене (3), воде (4), бензоле (5), изопропиловом спирте (6) и глицерине (7) от сжатия этих веществ [135];

○ — давление; ● — температура. На (6) и (7) ○ — 30° С, △ — 100° С, ▲ — 200° С, ---- теория.

После введения поправок на температурную зависимость плотности в случае жидкостей удалось установить наличие дополнительных изменений  $\tau_2$  с температурой, уже обратных тем, которые наблюдаются непосредственно на опыте: исправленное время жизни долгоживущей компоненты аннигиляции  $\tau_2$  убывает с ростом температуры, как это показано на рис. 32. Таким образом, зависимость  $\tau_2$  от температуры хотя бы качественно совпадает с ожидаемой для газокинетической или диффузионной картины столкновений атомов позитрония с каким-то «тушителем» или их перемещений к вакансиям с высокой вероятностью pick-off-аннигиляции. Авторы [136] указывают, что в жидкостях изменение давления и температуры может влиять и на число, и на размеры таких вакансий (сферических дырок, микрообластей пониженной плотности), в твердом же теле число вакансий сохраняется и меняются лишь их размеры.

Среднее время жизни позитрония  $\tau_2$  определяется соотношением

$$\frac{1}{\tau_2} = P_i \lambda_i^0 + P_0 (\lambda_i^0 + \lambda_p) \approx P_0 \lambda_p, \quad (54)$$

где  $P_i$  и  $P_0$  — вероятности нахождения позитрония внутри вакансии и вне ее. Для вакансии в виде прямоугольной ямы  $P_0 \sim V^{-0,87}$ , так что  $\tau_2 = C V^{0,87}$ , где  $V$  — объем ямы, а величина  $C$  определяется глубиной ямы и константой скорости pick-off-аннигиляции  $\lambda_p$ .

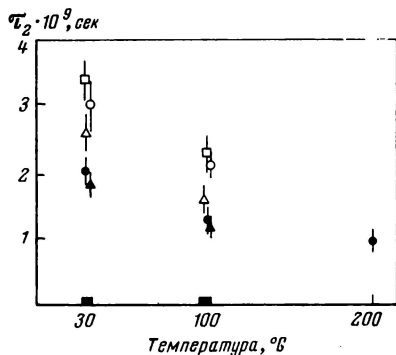


Рис. 32. Температурная зависимость исправленного с учетом изменения плотности времени жизни позитронов  $\tau_2$  для жидкостей [135]

▲ — вода; ● — глицерин; ○ — EtOH;  
Δ —  $i = \text{PrOH}$ , □ —  $i = \text{BuOH}$

Приняв на основании данных о сжимаемости полимеров долю пустот в несжатых полимерах за 20%, авторы [136] заключили, что

$$\tau_2 = \tau_2^0 \left[ 1 - 5 \frac{\Delta V}{V} \right]^{0,87},$$

что отвечает  $\mu = 4,35$  в формуле (53).

Используя далее кинетическую теорию жидкостей Френкеля для определения концентрации в жидкости микрокристаллитов и разделяющих их вакансий, т. е. областей малой плотности ( $Z$ ), и определяя общий свободный объем жидкости как  $(V - b)$ , где  $b$  — поправка типа ван-дер-ваальсовской, авторы [136] получают средний объем вакансии в жидкости равным:

$$v = \frac{V - b}{Z} = \text{const} \left( \frac{V - b}{T^3} \right), \quad (55)$$

а соответствующее время жизни:

$$\tau_2 = \text{const} \left( \frac{V - b}{T^3} \right)^{0,87}. \quad (56)$$

Определив значение постоянной для изопропилового спирта при 30° С и 1 атм, авторы [136] приводят для этого вещества расчетную зависимость  $\tau_2$  от давления для 30 и 100° С, удовлетворительно совпадающую с опытом (пунктирные линии на рис. 31).

С моделью свободного объема качественно согласуются также данные Кларка и Хогга [137] об уменьшении  $\tau_2$  с понижением температуры твердого циклогексана от 0 до 196° С, причем при —110° С здесь наблюдался излом в зависимости  $\tau_2(T)$ , убыстрение падения  $\tau_2$  при низких температурах, предположительно связываемое с фазовым переходом от кубической структуры к моноклинной.

Результаты, которые также могут быть интерпретированы в общих чертах на основе модели свободного объема, были получены Гросклоузом и Лопером [138] для трех полимеров (полистироллусит и полиэтилен) при температурах от —200 до +150° С. Для полистирола и лусита наблюдалось уменьшение  $\tau_2$  с понижением температуры с изломом — уменьшением наклона близ точки перехода стекло — кристалл. Однако для полиэтилена, характеризующегося наличием фазового перехода первого рода при +130° С и перехода второго рода при —20° С, был отмечен неожиданно резкий излом зависимости  $\tau_2(T)$  и быстрое падение  $\tau_2$  ниже —20° С. Поскольку изменение удельного объема при переходах второго рода должно быть совсем невелико, авторы [138] предположили, что в ходе приготовления образцов цепочки полиэтилена были ориентированы, что приводило к возможности дополнительного их уплотнения ниже —20° С.

Как и в упоминавшихся выше работах [73—75], в [138], было отмечено наличие третьей компоненты во временном спектре аннигиляции. Анализ свойств трехкомпонентных временных спектров (величин времени жизни  $\tau_A$ ,  $\tau_B$  и  $\tau_{C'}$  (в порядке убывания) и интенсивностей соответствующих компонент  $i_A$ ,  $i_B$  и  $i_{C'}$ ) лежит в основе данного в [75] развития модели свободного объема\*. Поэтому мы остановимся на этих свойствах более подробно и приведем здесь основные результаты исследования Брандта и Спирна [75].

При изучении аннигиляции позитронов в полиэтилене, тефлоне и глицерине в широкой области температур от 88 до 520° К были установлены следующие основные факты:

1) наличие трех компонент временного спектра:  $\tau_A = 1 \div 5$   $\tau_B \approx 0,5$  и  $\tau_{C'} \approx 0,25$  *нсек* (наиболее короткопериодная компонента рассматривается как составная, не разграничиваемая в опытах);

2) наличие сильной температурной зависимости  $\tau_A$  (см., например, рис. 33) — непрерывное увеличение  $\tau_A$  с ростом температуры для полиэтилена, рост  $\tau_A$  с выходом на плато для глицерина, прохождение  $\tau_A$  через максимум вблизи 470° К для тефлона с последующим спадом и новым крутым ростом после плавления. Величины  $\tau_B$  и  $\tau_{C'}$  зависят от температуры очень слабо (см. рис. 33);

3) наличие сильной температурной зависимости  $i_A$  (рост при нагревании) и  $i_{C'}$  (уменьшение при нагревании) при постоянстве

---

\* Долгоживущая компонента *A* обозначалась индексом 2 ( $\tau_2$ ,  $I_2$ ) при трактовке спектров как двухкомпонентных. Короткоживущие компоненты *B* и *C'* объединялись ранее под индексом 1 ( $\tau_1$ ,  $I_1$ ).

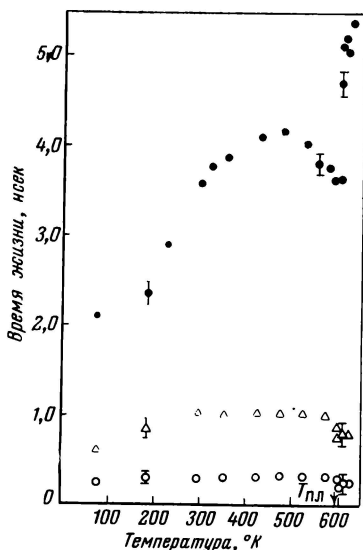


Рис. 33. Температурная зависимость времени жизни трех компонент временного спектра аннигиляции позитронов в тефлоне [75]

● —  $\tau_A$ ;  $\Delta$  —  $\tau_B$ ; ○ —  $\tau_{C'}$

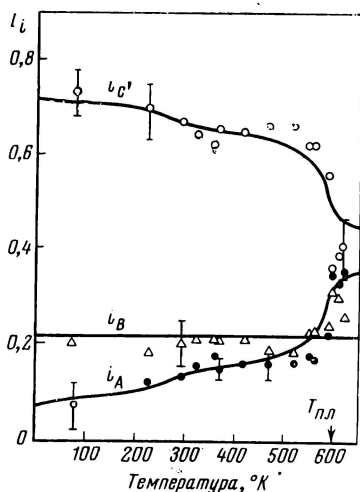


Рис. 34. Температурная зависимость интенсивностей трех компонент временного спектра аннигиляции позитронов в тефлоне [75]

● —  $I_A$ ;  $\Delta$  —  $I_B$ ; ○ —  $I_{C'}$ ; — расчет

суммы  $i_A + i_{C'}$ , а следовательно, и  $i_B$ , поскольку  $i_A + i_B + i_{C'} = 1$  (см. рис. 34).

Интерпретация перечисленных фактов такова. Считается, что компонента  $B$  обусловлена свободной аннигиляцией, а компоненты  $A$  и  $C'$  — образованием позитрония. При этом компонента  $C'$  состоит из трех быстро аннигилирующих «под-компонент» —  $C_1$ ,  $C_3$  и  $D$ .

Вклад орто-позитрония  $P_{o-Ps} = i_A + i_{C_3} = \frac{3}{4} (i_A + i_{C'})$ , а вклад пара-позитрония  $P_{p-Ps} = i_{C_1} + i_D = \frac{1}{4} (i_A + i_{C'})$ .

Далее считается, что  $A$  и  $C_1$  отвечает расположению позитрония в доменах решетки с большим свободным объемом, превышающим некое критическое значение  $v_{\text{крит}}$  (и соответственно с более продолжительным временем жизни относительно pick-off-аннигиляции), а  $C_3$  и  $D$  — в более плотных доменах решетки с малым свободным объемом и более быстрой pick-off-аннигиляцией. Нагревание и фазовые переходы меняют соотношения  $i_A / i_{C_3}$  и  $i_{C_1} / i_D$ , но не общую долю образования позитрония ( $i_A + i_{C'}$ ).

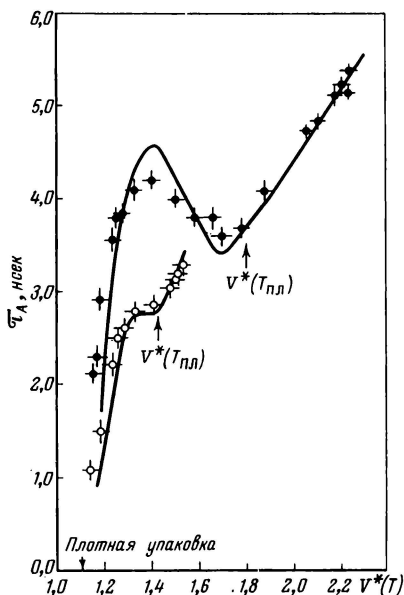
При этом вероятность того, что приведенный свободный объем  $v^*$  превышает критический, принимается равной  $w_{\text{крит}} = \exp \left[ -\frac{v_{\text{крит}}^*}{v^*} \right]$ .

Тогда  $i_A = (i_A + i_{C'}) \cdot \frac{3}{4} w_{\text{крит}}$ , а  $i_{C'} = (i_A + i_{C'}) \left[ 1 - \frac{3}{4} w_{\text{крит}} \right]$ .

Используя зависимости плотности от температуры, авторы [75] подобрали значения  $v_{\text{крит}}^*$ , равные 0,3 (полиэтилен), 1,0 (тефлон) и 0,4 (глицерин), хорошо описывающие экспериментальные данные

(см., например, расчетные кривые для тефлона на рис. 34). Для описания температурной зависимости  $\tau_A$  Брандт и Спирн вводят рассмотрение тепловых колебаний атомов в решетке и флуктуаций плотности, роль которых возрастает с повышением температуры. Такие колебания приводят к размазыванию электронной плотности по решетке, к ее повышению в областях свободного объема и, таким образом, они укорачивают  $\tau_A$  в противоположность действию обусловленного разогревом уменьшения средней

Рис. 35. Сопоставление экспериментальных величин  $\tau_A$  для полиэтилена (o) и тефлона (•) с расчетными кривыми (сплошные линии) зависимости величины  $\tau_p = \frac{1}{\lambda_p}$  от приведенного свободного объема (возрастающего с увеличением температуры) [75]



плотности. В результате возникают изломы и даже максимумы в зависимости времени pick-off-аннигиляции от величины свободного объема — эта зависимость перестает быть монотонной.

Формула (52) преобразуется:

$$\lambda_p = \pi r_0^2 c \rho_0 \cdot \frac{1 + G(S, v^*) \left\{ \exp \left[ 2\xi_0^2(S, v^*) \frac{\bar{u}^2}{r_0^2} \right] - 1 \right\}}{1 + F(u_0, r_0, r_1)}, \quad (57)$$

где  $G(S, v^*) \approx \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{1}{2} \operatorname{th} (\mu - 1) / \xi_0(S, v^*) \right]$ ;

$$\xi_0^2(S, v^*) = S - \frac{4m_e}{\hbar^2} r_0^2 E(S, v^*);$$

$E(S, v^*)$  — энергия атома позитрония в решетке;  $\mu$  — параметр, равный 2–3;  $\bar{u}^2$  — среднеквадратичная амплитуда колебаний

атомов в решетке. Для определения отношения  $\bar{u}^2:r_0^2$  используется критерий плавления по Линдеману — Пайнзу:

$$\frac{\bar{u}^2}{r_0^2} = (v^*)^{2/\mu} \gamma_{\text{пл}} \frac{T}{T_{\text{пл}}} \quad \text{при } \theta_{\infty} < T \leq T_{\text{пл}} \quad (58)$$

$$\frac{\bar{u}^2}{r_0^2} = (v^*)^{2/\mu} \gamma_{\text{пл}} \quad \text{при } T > T_{\text{пл}},$$

где  $\gamma_{\text{пл}}$  — критическое значение  $(\bar{u}_2/r_1^2)$ , при котором происходит плавление, а  $\theta_D$  — температура Дебая.

На рис. 35 экспериментальные величины  $\tau_A$  для полиэтилена и тефлона сопоставлены с расчетными кривыми  $\tau_p = 1/\lambda_p$ , построенными при  $\mu = 2$ ,  $S = 25$  и  $\gamma_{\text{пл}} = 1/16$  и  $1/12$  соответственно.

Времена  $\tau_B$  связываются в [75] со свободной аннигиляцией; времена же  $\tau_{C'}$ , сравнимые с временем жизни  $\text{Ps}^-$ , — с pick-off-аннигиляцией в упорядоченных доменах решетки. Действительно, значения  $\tau_{C'}$  близки к получаемым экстраполяцией данных рис. 35  $\tau_A$  при стремлении  $v^*$  к условиям теснейшей упаковки.

Таким образом, Брандт и Спирн предлагают единую трактовку температурной зависимости времен жизни и интенсивностей компонент сложного временного спектра аннигиляции и при этом не отождествляют, как это обычно делалось, долгоживущую компоненту  $A$  целиком с орто-позитронием. Было бы интересно приложить их выкладки к данным других работ, в частности, выполненных с тем же объектом исследования — тефлоном, тем более, что в самих экспериментальных результатах разных авторов имеются определенные разногласия.

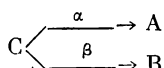
Так, например, в работе Фабри и др. [139] было отмечено резкое увеличение времени жизни долгоживущей компоненты  $\tau_2$  — от  $\sim 1,5$  до  $\sim 3,2$  нсек, в области около  $t \sim 20^\circ \text{C}$  — при наличии плато в области более низких (от  $77^\circ \text{K}$ ) и более высоких (вплоть до плавления тефлона) температур. Максимум  $\tau_2$  обнаружен не был. Одновременно с ростом  $\tau_2$  происходило резкое уменьшение  $I_2$  — от  $\sim 21$  до  $\sim 13\%$ , причем и для  $I_2$  наблюдалось плато при более низких и более высоких (вплоть до плавления) температурах. Скачок  $\tau_2$  и  $I_2$  наблюдался в области фазового перехода ( $\sim 20^\circ \text{C}$ ) от триклинной к гексагональной решетке, сопровождающегося появлением линии поглощения  $16 \text{ мк}$  в инфракрасном спектре и очень слабым уменьшением плотности (на  $1,23\%$ ). Плавление тефлона приводило к крутому возрастанию как  $\tau_2$ , так и  $I_2$ . Изменения  $\tau_2$  и  $I_2$  были обратимыми лишь при нагревании до температур, далеких от плавления и при медленном охлаждении.

Схожая с [75] зависимость  $\tau_A$  от температуры в области выше  $100^\circ \text{K}$  была получена в работе [139]. Однако авторы этой работы заметили еще одно возрастание  $\tau_A$  — при очень низких темпера-

турах, от 4,2 к 1,25° К. Они обращают внимание на наличие еще одного фазового перехода в тефлоне (при 2,5° К), регистрируемого и по изменению температурной зависимости теплоемкости.

Несколько отличаются от результатов [75] также и выводы работ [74, 141], в которых исследовалось влияние кристалличности тефлона на временной спектр аннигиляции позитронов [74] и кривые угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов [141]. В тефлоне меньшей кристалличности ( $\sim 44\%$ ) и плотности  $\rho$  (2,14 г/см<sup>3</sup>), получаемом быстрым охлаждением нагретых до 350°С образцов, интенсивность наиболее долгоживущей компоненты  $I_2$  (а также суммы  $I_A + I_B$ ) оказалась заметно выше, чем в тефлоне более высокой кристалличности ( $\sim 76\%$ ) и плотности (2,26 г/см<sup>3</sup>), получаемом медленным охлаждением. С аморфизацией тефлона возрастает на (6,3%) и доля узкой компоненты корреляционных кривых. Оба эти факта рассматриваются как доказательство увеличения вероятности образования позитрония в тефлоне при уменьшении степени его кристалличности. Между тем в [75] принимается, что эта вероятность не меняется при нагревании и фазовых переходах.

Для выяснения вопроса о природе долгоживущих компонент аннигиляции позитронов в тефлоне Фабри, Джерманьоли и Рандоне [142] предприняли весьма интересную попытку раздельного определения времени жизни для узкой и широкой компонент в угловом распределении аннигиляционных  $\gamma$ -квантов. Однако полученный результат (различие спектра времен распада в интегральном по углам опыте и при выделении угла  $\pi - \theta = 8 \pm 2$  мрад) трудно объяснить на основе предлагаемой в [142] трактовки, как наличие двух альтернативных вариантов распада триплетного позитрония. Ведь в аналогичном примере распада радиоактивного изотопа



время жизни  $C$  не будет зависеть от того, регистрируем мы убывание его  $\alpha$ - или  $\beta$ -активности.

Последующие эксперименты [143] с применением аналогичной методики (которая, несомненно, является весьма перспективной) не подтвердили результатов [142] — кривые распада для выделенных малых ( $\pi - \theta = 0 \pm 2$  мрад) и больших ( $\pi - \theta > 4$  мрад) углов оказались идентичными.

В самое последнее время Хсу и Ву [143а] провели опыты по дифференцированному снятию временных спектров аннигиляции позитронов в пластическом сцинтилляторе — натоне — для разных участков корреляционных кривых. При этом было установлено, что связанная с орто-позитронием (pick-off-аннигиляция) наиболее долгоживущая компонента временного спектра

( $\tau_A = 2,01 \pm 0,04$  нсек,  $I_A \approx 20\%$ ) характеризуется наиболее широким угловым распределением ( $10,5$  мрад). Компонента с промежуточным временем жизни ( $\tau_B = 0,64 \pm 0,10$  нсек,  $I_B = 13\%$ ) давала более узкое угловое распределение, обусловленное, видимо, аннигиляцией с валентными электронами. Наиболее короткопериодная компонента ( $\tau_{C'} = 0,33 \pm 0,02$  нсек,  $I_{C'} \approx 67\%$ ) оказалась смешанной — наряду с узкой компонентой от аннигиляции синглетного позитрония она давала вклад и в большие углы разлета  $\gamma$ -квантов. С помощью прецизионных Ge (Li) спектрометрических детекторов  $\gamma$ -квантов авторам [143а] удалось продемонстрировать небольшое дополнительное уширение по энергии пика  $0,51$  Мэв квантов для долгоживущей компоненты временного спектра (с наиболее широким угловым распределением).

Несомненный интерес представляют исследования влияния облучения различных материалов на образование в них позитрония и дальнейшую его судьбу. Эти исследования также качественно подкрепляют основную аргументацию модели свободного объема. Первые опыты в данном направлении были выполнены с тефлоном еще в 1957—1958 гг. (см. [82]), однако они не показали изменений кривых угловой корреляции и времени  $\tau_2$  при интегральных потоках тепловых нейтронов до  $10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Затем Фабри и Джерманьоли [144] (см. также [130]) более подробно исследовали влияние нейтронного облучения на твердый антрацен и установили появление долгоживущей компоненты, отсутствующей в необлученном твердом антрацене\*, при интегральном потоке  $4 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup>,  $I_2 \approx 30\%$  и  $\tau_2 \approx 6 \cdot 10^{-10}$  сек, потоку  $2 \cdot 10^{19}$  см<sup>-2</sup> соответствовало  $I_2 \approx 50\%$  и  $\tau_2 \approx (7,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$  сек. Менялся и вид кривых угловой корреляции — облучение приводило к появлению узкой компоненты с площадью 10—15% от общей величины. Таким образом, облученный антрацен приближался по своим свойствам к жидкому — главное отличие между ними состоит в том, что при близких  $I_2$  в жидком антрацене наблюдается большее время  $\tau_2 = 2,25 \cdot 10^{-9}$  сек [130] (т. е. в жидком антрацене еще больше доля свободного объема).

В работе группы индийских ученых [145] время жизни позитронов в тефлоне, облучавшемся  $\gamma$ -лучами Co<sup>60</sup>, сопоставлялось с концентрацией свободных радикалов, определявшейся по ин-

---

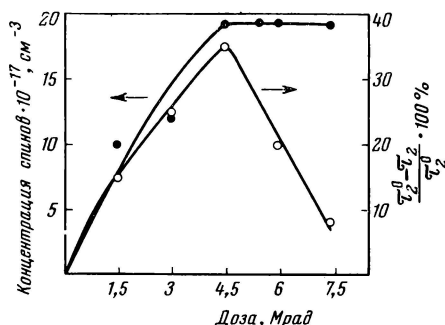
\* Как было показано недавно Тао и Ли [144а], долгоживущая компонента временного спектра аннигиляции, отсутствующая в твердом антрацене самой высокой степени чистоты (специально очищенном зонной плавкой), обнаруживается даже в чистейших фирменных образцах этого вещества ( $\tau_2 = 1,3$  нсек,  $I_2 = 2\%$ ). Аналогично этому для чистейшего твердого бензола наблюдается двухкомпонентный, а для фирменных образцов — скорее трехкомпонентный временной спектр. Таким образом, появление разупрочности кристаллических структур даже от малейших концентраций примесей существенно сказывается на характеристиках аннигиляции позитронов в твердых телах.



тенсивности сигнала ЭПР. Полученные результаты приводятся на рис. 36. Очевидно, за пределами выхода радикалов отвечает максимальное уменьшение  $\tau_2$ , достигающее  $\sim 35\%$  от значения  $\tau_2$  для необлученного полимера; при дальнейшем увеличении дозы облучения  $\tau_2$  возвращается к исходному значению.

Интерпретация результатов [145] основывается на том, что разрыв С — F- и С — С-связей приводит не только к образованию свободных радикалов, но и к возникновению вакансий на месте атомов фтора или в щели, образующейся в основной полимерной

Рис. 36. Зависимость концентрации свободных радикалов и процентного уменьшения времени жизни позитронов  $\tau_2$  в тефлоне от дозы облучения  $\gamma$ -квантами  $\text{Co}^{60}$  [143]



цепочке вследствие некоторого сжатия двух ее участков после разрыва С — С-связи. Находясь в этих вакансиях (типа *A*), позитроний может быть быстро потушен соседним непарным электроном (время жизни  $\tau'_2 < \tau_2^0$ ). Насыщение по выходу радикалов обусловлено их рекомбинацией, однако щели по месту разрыва С — С-связей при этом сохраняются. Такие щели по-прежнему служат вакансиями для размещения позитрония (типа *B*), но здесь позитроний аннигилирует уже с нормальной скоростью (время жизни  $\tau_2^0$ ). Если  $N_0$  — число исходных вакансий (время жизни  $\tau_2^0$ );  $S_1$  — число вакансий типа *A*;  $S_2$  — число вакансий типа *B*, то

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{N_0 + S_2}{N_0 + S_1 + S_2} \cdot \frac{1}{\tau_2^0} + \frac{S_1}{N_0 + S_1 + S_2} \cdot \frac{1}{\tau'_2}. \quad (59)$$

Нетрудно убедиться, что

$$S_1 = a \cdot \frac{e^{2aID} - 1}{e^{2aID} + 1} \quad \text{и} \quad S_{1\text{предел}} = a, \\ S_2 = gD - a \frac{e^{2aID} - 1}{e^{2aID} + 1}, \quad (60) \\ S_1 + S_2 = gD,$$

где  $D$  — доза;  $I$  — интенсивность излучения;  $g$  — радиационный

выход образования радикалов,  $a = \sqrt{\frac{gI}{K}}$ ;  $K$  — константа скорости рекомбинации.

Очевидно, при  $N_0 + gD = \frac{1}{4}ae^{2aID}$  достигается минимальное значение  $\tau_2$ , а при  $D \rightarrow 0$  и  $D \rightarrow \infty$   $\tau_2 \rightarrow \tau_2^0$ .

Было бы интересно продолжить исследование [145], варьируя при этом интенсивность излучения.

Существенно отличные от тефлона результаты были получены при облучении  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  полиэтилена [146] — полимера, в котором происходит радиационное сшивание цепей, а не их деструкция по C — C-связям. Быстрое сшивание приводит к тому, что в данном случае возникновение сигнала ЭПР не удалось заметить. По данным рентгеновских дифракционных спектров, облучение полиэтилена приводит к уменьшению числа и размеров микрокристаллов полимера с соответствующим возрастанием доли аморфных областей малой плотности. Поэтому можно было ожидать роста  $\tau_2$  при облучении полиэтилена. Такой рост был действительно обнаружен —  $\tau_2$  возрастало от  $2,0 \pm 0,2$  нсек на  $\sim 22\%$ , с выходом на плато при дозах более  $4 \text{ Мрад}$ .

В дальнейшем этой же группой индийских ученых было изучено влияние облучения медленными нейтронами (дозы до  $2,5 \times 10^6 \text{ Мрад}$ ) на аннигиляцию позитронов в полистироле [147]. Для этого полимера  $\gamma$ -облучение (дозы до  $25 \text{ Мрад}$ ) не влияло ни на  $\tau_2$ , ни на  $I_2$ . Нейтронное же облучение, не меняя  $\tau_2$  ( $2,2 \pm \pm 0,2$  нсек), приводило к сильному уменьшению  $I_2$  — на  $40\%$ .

По данным ЯМР было установлено, что облучение нейтронами приводит к разрушению бензольных колец полистирола, спектры ЭПР показали накопление свободных радикалов под нейтронным пучком. Уменьшение  $I_2$  при неизменности  $\tau_2$  трактуется авторами [147], как довод в пользу того, что как образование позитрония, так и гибель его в полистироле сосредоточены на ароматических кольцах.

Упомянем здесь также о недавнем исследовании влияния нейтронного облучения (интегральный поток  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) на характеристики гибели позитронов в полупроводниках [148] — кремнии, германии, боре, арсениде галлия и карбиде кремния. Было установлено, что облучение приводит к удлинению  $\tau_1$  (например, для кремния от  $0,26$  до  $0,35$  нсек) и незначительному уменьшению  $I_2$  (от  $2,6$  до  $1,5\%$  для кремния). Введение специальных добавок  $p$ - и  $n$ -типа, резко меняющих сопротивление образцов, на характеристики аннигиляции не влияло. Поэтому авторы [148] заключили, что влияние облучения связано с образованием дефектов решетки. При наложении на образцы кремния статического электрического поля ( $10^4 \text{ в/см}$ ) было отмечено полное исчезновение долгоживущей компоненты временного спектра аннигиляции.

Эта компонента пропадала и в присутствии больших концентраций кислорода в Si и GaAs. Из опытов с электрическим полем

был сделан вывод, что образование позитрония (или иного связанного состояния  $e^+$ ) в изучавшихся полупроводниках происходит с участием не любых электронов проводимости (допирующие добавки не влияют на  $I_2$ ), но лишь электронов, вытягиваемых в полосу проводимости полем самого позитрона. В этой связи следует упомянуть, что в опытах миланской группы [149, 150] было отмечено, что статические поля до  $120 \text{ кВ/см}$  существенно снижают время жизни долгоживущей компоненты в тефлоне, парафине и полиэтилене ( $\tau_2 = \tau_2^0(1 - \alpha E)$ , где  $\alpha = (9,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-4} \text{ см/кВ}$ ), между тем как для полярных полимеров, молекулы которых обладают постоянным дипольным моментом (люсит, найлон, поливинилхлорид), такое действие полей не наблюдается. Помимо рассматривавшегося выше тефлона, наиболее подробному исследованию подвергалась аннигиляция позитронов в системе лед — вода.

Выше уже упоминалось о возрастании  $I_2$  при замерзании воды [44] и о появлении во льду очень узкого пика кривой угловой корреляции [82, 132], отождествляемого с термализованным позитронием.

Согласно данным недавней работы [151], кривые угловой корреляции для льда содержат три компоненты: широкую  $B(\theta)$ , обусловленную аннигиляцией позитронов с электронами атомов кислорода (эта компонента одинакова для льда и воды); промежуточную  $M(\theta)$ , которую можно приписать атомам позитрония со средней энергией  $1,3 \text{ эВ}$ ; и узкую  $N(\theta)$ , связанную с термализованными атомами позитрония (энергии  $0,025 \text{ эВ}$  отвечает угол

$\theta = 2 \sqrt{\frac{E}{m_e c^2}} = 0,44 \text{ мрад}$ )\*. Форма кривых угловой корреляции меняется дважды — ниже  $0^\circ \text{ С}$  появляется компонента  $M(\theta)$ , а ниже  $-18 \div -25^\circ \text{ С}$  — узкая компонента  $N(\theta)$ .

Авторы [82] считают, что механизм замедления атомов позитрония в воде и во льду одинаков, но что энергия низшего уровня, занимаемого атомом позитрония в трехмерной потенциальной яме

$$E = \frac{\pi \hbar^2}{16mr^2} = \frac{4,6 \cdot 10^{-16}}{r^2} \text{ эВ}$$

во льду меньше из-за возрастания  $r$ , а потому и термализация во льду оказывается более полной. В работе [151] отмечается, что во льду может играть большую роль специфический механизм замедления атомов позитрония — разрыв межмолекулярных водородных связей.

---

\* Когда ширина измеряемого углового распределения аннигиляционных  $\gamma$ -квантов становится соизмеримой с аппаратным угловым разрешением или даже меньше этого разрешения, в расчеты импульсного распределения необходимо вводить функцию углового разрешения самой установки (например, гауссовского типа).

Температурная зависимость  $\tau_2$  и  $I_2$  в воде и во льду от  $-30$  до  $+80^\circ\text{C}$  была изучена Фабри и др. [152]. Соответствующие результаты показаны на рис. 37. В свете изложенных выше представлений, развитых Брандтом и Спирном [75], интересно отмеченное в [152] наличие максимума и широкого плато в температурной зависимости  $\tau_2$  в воде. Изменения  $\tau_2$  и  $I_2$  близ точки плавления льда гораздо более плавные, чем, например, для нафталина [117], и простираются в области  $\Delta T \approx 30^\circ$ .

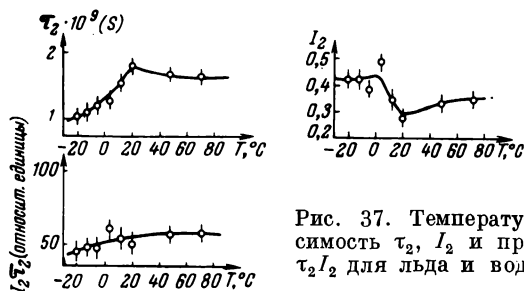


Рис. 37. Температурная зависимость  $\tau_2$ ,  $I_2$  и произведения  $\tau_2 I_2$  для льда и воды [152]

Температурная зависимость произведения  $\tau_2 I_2$  близка к наблюдавшейся ранее [129] для скорости счета  $3\gamma$ -совпадений. Различие  $I_2$  для льда и воды согласуется с данными [44]. Небольшое различие в выходе пара-позитрония во льду и воде (во льду больше на  $4,7 \pm 1,3\%$ ), отмеченное в [152], не вполне согласовывалось с найденным из кривых угловой корреляции [82] значением ( $7,7 \pm 1\%$ ). Отсюда возникло предположение о возможной орто-пара-конверсии атомов позитрония во льду, в сильном электрополе. Однако сравнение более поздних результатов по угловой корреляции [151] с данными [152] приводит к выводу, что конверсия позитрония не играет во льду сколько-нибудь заметной роли. Результаты исследований системы лед — вода наиболее существенны, пожалуй, тем, что они впервые показали недостаточность одного лишь фактора плотности для объяснения вариаций вероятности образования позитрония и времени жизни позитронов при изменении температуры и фазовых переходах.

Подобные заключения были сделаны также Коломбино и др. [153, 154] на основании опытов с пластической, ромбической и моноклинной серой [153] и с четырьмя модификациями кварца: плавленым ( $2,1\text{--}2,3 \text{ г/см}^3$ ), кристаллическим ( $2,65 \text{ г/см}^3$ ), тридимитом (плотность, близкая к плавленому кварцу, и структура типа льда) и кристобалитом (структура типа кубического льда) [154]. Корреляционные кривые во всех трех модификациях серы оказались близки, хотя плотность ромбической серы на  $5,5\%$  выше, чем для моноклинной, а в пластической сере есть  $I_2$  — компонента, отсутствующая в моноклинной. Лишь в плавленом

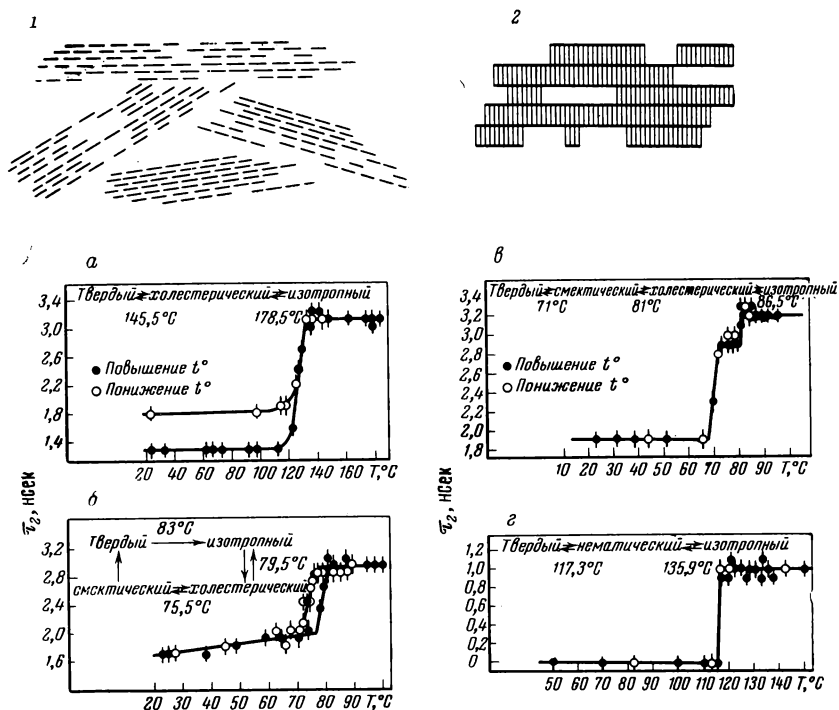


Рис. 38 . Схематическое изображение нематических (1) и смектических (2) кристаллов и температурная зависимость  $\tau_2$  для некоторых жидких кристаллов [154]

а — холестерилбензоат; б — холестерилстеарат; в — холестерилмиристират;  
г — n-азоксианизолин

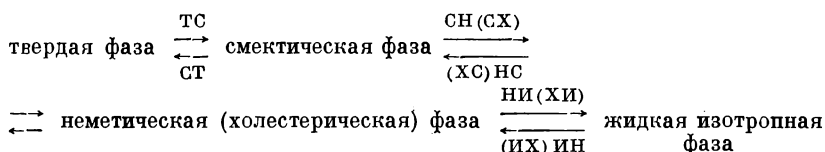
кварце наблюдался заметный вклад узкой компоненты корреляционных кривых, которая отсутствовала во всех других модификациях.

Возникает вопрос о возможности влияния коллективных, в частности, межмолекулярных взаимодействий на вероятность образования позитрония и время его жизни. Выше уже говорилось о том, что такие взаимодействия могут влиять и на сродство к позитрону и позитронию (стр. 50, 76), и на процессы замедления позитронов (стр. 61), и на термализацию позитрония (например, роль водородных связей во льду [151]). О влиянии межмолекулярных взаимодействий и внутренней упорядоченности структур также и на время жизни позитрония свидетельствует интересное исследование Кола и Уокера [155], изучавших аннигиляцию позитронов в жидких (мезоморфных) кристаллах.

Существует два основных типа кристаллов — нематические (жидкие) и смектические (текучие) кристаллы, условно показанные на рис. 38. Во всех жидких кристаллах длинные оси моле-

кул взаимно параллельны, но более высокая степень упорядоченности смектических кристаллов обусловлена тем, что ее молекулы содержат локализованные центры взаимного сильного притяжения, тогда как у молекул нематической фазы эти центры рассредоточены по всей их длине. Поэтому энергия взаимодействия молекул нематической фазы зависит лишь от угла между их длинными осями, а молекул смектической фазы — также и от смещения одной молекулы вдоль другой, вследствие чего эти молекулы образуют эквидистантные смектические плоскости, в которых как бы закреплены концы молекул. Частным случаем нематической фазы являются холестерические кристаллы, построенные из пластинчатых молекул, плоскости которых ориентированы параллельно друг другу и лежат перпендикулярно оси симметрии таких кристаллов.

Нематические и смектические кристаллы занимают промежуточное положение между твердой и аморфной жидкой (изотропной) фазами и при повышении температуры последовательно происходят такие фазовые переходы первого рода с выделением очень небольшого тепла:



В работе Кола и Уокера было продемонстрировано изменение  $\tau_2$  не только при плавлении (т. е. ТС-переходах), но и при фазовых переходах в жидких кристаллах между смектической и холестерической фазами. Полученные ими для холестерилбензоата (ХБ), холестерилстеарата (ХС), холестерилмиристата (ХМ) и *n*-азоксианизола (*aa*) данные приведены на рис. 38. Изменение было отмечено лишь в таких переходах, в которых резко меняется препятствующее образованию позитрония и укорачивающее его время жизни межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие, наиболее сильное в твердой фазе, особенно в твердом азоксианизоле, в котором вообще отсутствует долгоживущая компонента.

Результаты работы [155] заставляют вновь вспомнить об уже упоминавшейся (см. стр. 76) классификации по Уоллесу [10]: ведь лед и вода различаются не только плотностью, но и упорядоченностью, а также характером межмолекулярного взаимодействия — водородные связи во льду имеют скорее не ковалентный, а ионный характер \*. Упорядоченность и межмолеку-

\* В связи с классификацией по Уоллесу [10], для выяснения вопроса о роли межмолекулярного переноса электронов в образовании позитрония было бы, кстати, интересно сравнить картину аннигиляции позитронов в мономере

лярное взаимодействие в конденсированной фазе играют, как уже говорилось, несомненную роль и в замедлении позитронов в окрестностях щели Оре (прилипание, например, к отрицательно-му концу диполей, неупругие потери энергии), и в свойствах уже образовавшегося позитрония, например его поляризации, и замедлении до тепловых энергий. Все эти факторы по-разному влияют на время жизни позитрония, на вероятность его образования, термализации и различных превращений, на характер угловой корреляции аннигиляционных квантов.

Следует к тому же учитывать возможность образования отличающихся от позитрония связанных состояний позитронов, дающих специфический вклад во временной спектр аннигиляции, и отклонений свойств самого позитрония в конденсированной фазе от рассмотренных в гл. II характеристик свободных атомов позитрония.

Ряд аномалий наблюдался, в частности, при наблюдении влияния магнитного поля на аннигиляцию позитронов в конденсированной фазе. Вопрос о магнитном тушении позитрония довольно подробно обсуждался в нашем докладе в Детройте [156], и потому мы коснемся здесь в основном лишь новых результатов.

Тушение позитрония магнитным полем за счет орто — параконверсии должно проявляться в уменьшении вероятности  $3\gamma$ -аннигиляции орто-позитрония  $w_{3\gamma}$ , ослаблении вклада долгоживущей компоненты ( $I_2$ ) временных спектров и усилении узкой компоненты корреляционных кривых ( $I_N$ ).

При наличии pick-off-аннигиляции, укорачивающей время жизни триплетного состояния позитрония от  $\tau_t^0 = 1/\lambda_t^0$  до  $\tau_2$ , соответствующие теоретические формулы действия магнитного поля выглядят следующим образом:

$$w_{3\gamma} = \left\{ \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \left[ 1 + \frac{x^2}{4} \frac{\tau_2}{\tau_s^0} \right]^{-1} \right\} \frac{\tau_2}{\tau_t^0} \quad (61)$$

(при  $\tau_2 = \tau_t^0$  (61) преобразуется в (18).

$$\Delta I_N = \frac{1}{4} \cdot \frac{x^2}{4} \frac{\tau_2/\tau_s^0}{1 + \frac{x^2}{4} \frac{\tau_2}{\tau_s^0}} \quad (62)$$

$$I_2(H) = P \left[ \frac{3}{4} - \Delta I_N \right] = R(H) I_2(0) \quad (63)$$

(с ростом  $H$  отношение  $R(H) = \frac{I_2(H)}{I_2(0)}$  убывает от 1 до  $2/3$ ).

---

рах и в обладающих длинными цепями сопряжения полимерах типа органических полупроводников, а также сопоставить данные об аннигиляции со способностью твердых мономеров в различных фазовых состояниях к полимеризации.

Т а б л и ц а 7

## Сводка экспериментов по магнитному тушению позитрония в конденсированной фазе

Вещество	Определяемая величина	Магнитное поле, кГс	Авторы и ссылка
Тефлон ( $n$ )	$\Delta I_N$	До 16,3	Пейдж и Хейнберг [127, 128]
Плавленный кварц ( $n$ )			
Тефлон ( $n$ )	$w_{3\gamma}$	0 и 10	Телегди и др. [160]
Тефлон ( $n$ )	$\Delta I_N$	0 и 10	Уоршоу [161]
Полистирол ( $n$ )	$I_2$ (Н), $\tau_2$	0,14 и 22	Фрейтаг и Циок [162]
Вода ( $s$ )	$\Delta I_N$	15	Иачи и др. [163]
Лед (—)			
Тефлон ( $n$ )	$I_2$ (Н)	До 18,6	Бизи и др. [28]
Люсит ( $n$ )			
Вода ( $s$ )	$I_2$ (Н)	До 15	Фабри и др. [152]
Лед (—)			
Тефлон ( $n$ )	$w_{3\gamma}$	До 15	Фабри и др. [164]
Вода ( $s$ )			
KCl ( $w$ )	$I_2$ (Н)	До 15	Бизи и др. [165]

Примечание.  $n$ ,  $s$  и  $w$  нормальное, аномально сильное, аномально слабое магнитное тушение и отсутствие такого тушения.

Опыты с газами (при  $\tau_2 = \tau_1^0$ ) подтвердили все предсказания теории как для  $w_{3\gamma}$  (по убыли счета  $3\gamma$ -совпадений [61, 157], возрастанию счета  $2\gamma$ -совпадений [158], изменению углового распределения разлета трех  $\gamma$ -квантов в магнитном поле [159] в соответствии с расчетами [26, 27]), так и для  $\Delta I_N$  [101].

Однако для ряда веществ в конденсированной фазе магнитное тушение позитрония оказалось аномально сильным (вода) или слабым (KCl). Интересно, что при аномальном сильном тушении в воде действие магнитного поля вовсе отсутствует во льду.

Сводка результатов соответствующих опытов приводится в табл. 7. Для обеспечения равного с условиями газовой фазы магнитного тушения в конденсированной системе надо брать большее в  $\sqrt{\tau_1^0/\tau_2}$  раз магнитное поле. Поэтому опыты в газах проводились с полями до 8 кГс, в конденсированной фазе — до 22 кГс.

Аномалии магнитного тушения в воде и KCl демонстрируются на рис. 39. Прежде чем перейти к их обсуждению, остановимся на другой интересной аномалии аннигиляции позитронов в ионных кристаллах. Речь идет о неожиданно большой вероятности  $3\gamma$ -аннигиляции в некоторых галогенидах щелочных металлов и



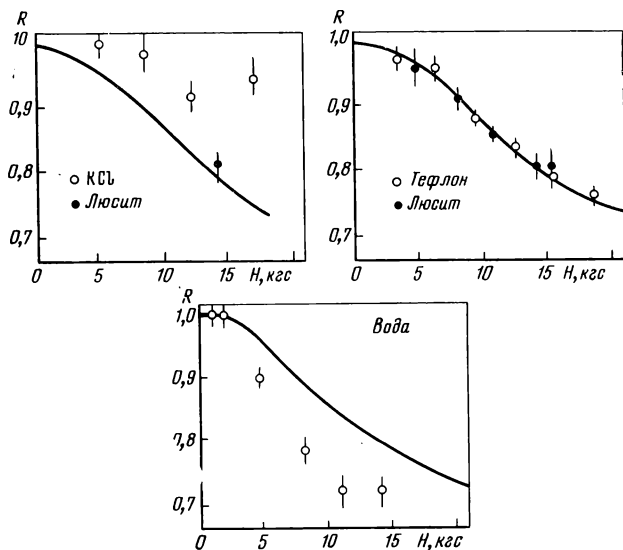


Рис. 39. Тушение долгоживущей компоненты временного спектра аннигиляции позитронов магнитным полем  
Сплошной линией нанесены теоретические кривые

особенно в BeO и MgO, обнаруженной и исследованной в ряде итальянских работ [166—169].

Если вся долгоживущая компонента временного спектра аннигиляции обусловлена образованием позитрония, то вероятность аннигиляции с испусканием трех  $\gamma$ -квантов должна в соответствии с (27) равняться:

$$P_{3\gamma} = I_2 \cdot \frac{\tau_2}{\tau_1^0} + \left(1 - \frac{4}{3} I_2\right) \cdot \frac{1}{372}. \quad (64)$$

При  $I_2 = 0$  (свободная аннигиляция)  $P_{3\gamma} \approx 0,27\%$ . Не большей должна быть эта величина и в тех случаях, когда долгоживущая компонента обусловлена не свободным «нормальным» позитронием, а иными причинами, например образованием многоэлектронных соединений с участием  $e^+$  или ковалентно связанного позитрония. Между тем по данным [166, 167] для щелочно-галогенидных кристаллов с постоянной решетки  $d$  более  $6\text{ \AA}$  величина  $P_{3\gamma}$  заметно превышает  $0,27\%$  и притом растет с увеличением  $d$ , достигая  $1,6\%$  для RbI ( $d = 7,33\text{ \AA}$ ) (из (63) следовало бы ожидать  $P_{3\gamma} = 0,32\%$ ). В указанных работах, равно как в [168], определение  $P_{3\gamma}$  основывалось на косвенных методах — анализе вклада  $0,51\text{ Мэв}$  пика в спектр аннигиляционных  $\gamma$ -квантов. В последнем сообщении Бизи и др. [169] исследовалась уже

непосредственно скорость счета  $3\gamma$ -совпадений. При этом, например, для RbJ значение  $P_{3\gamma}$  оказалось в согласии с ожидаемым из (64). Однако для большинства щелочногалоидных кристаллов наблюдалось завышение  $P_{3\gamma}$  на 20 — 40% по сравнению с (64) (для NaF — в 2,2 раза), а для поликристаллических образцов BeO и MgO вероятность  $P_{3\gamma}$  оказалась соответственно в 15 и 6,8 раза больше, чем расчетные (по (64)) значения, основанные на экспериментальных данных относительно  $I_2$  и  $\tau_2$ .

Между тем полученные в аналогичных опытах с металлами и изоляторами (неполярные и полярные полимеры, антрацен и другие конденсированные ароматические системы, слюда) значения  $\tau_2$ ,  $I_2$  и  $P_{3\gamma}$  оказались в полном соответствии с уравнением (64), т. е. никаких аномалий здесь обнаружено не было [170].

Конечно, сами эксперименты с ионными кристаллами еще нуждаются в дальнейшем продолжении и уточнении — например, по данным [169] аномалия  $3\gamma$ -совпадений в MgO пропадает при переходе к монокристаллам, да и между результатами различных работ имеются заметные расхождения.

Однако совокупность сведений об аномалиях магнитного тушения и  $3\gamma$ -аннигиляции в ряде конденсированных систем наводит на мысль, что свойства позитрония в таких системах могут заметно отличаться от свободного атома.

Ряд специфических особенностей поведения позитрона и позитрония в жидкостях и конденсированных газах был подчеркнут в докладе Роллига [109] в Детройте. Он отметил, что позитрон, присоединяясь к нейтральному атому и образуя тем самым положительный ион, движущийся с малой скоростью, может явиться центром образования «гроздьев» из молекул жидкости, напоминающих микрокристаллиты. Подобная картина справедлива, по-видимому, даже для жидкого гелия. Напротив, атом позитрония локализуется в жидкости в областях малой плотности, вокруг него как бы формируется пузырек. Поэтому с этой точки зрения не приходится ожидать особого отличия свойств позитрония (по крайней мере, в неполярных жидкостях) от свободного атома (за исключением, конечно, появления новых каналов аннигиляции). Положение может, однако, измениться в полярных жидкостях и особенно в ионных кристаллах.

Еще Нимтэн и Ферралл [171] в поисках объяснения наличия долгоживущей компоненты ( $I_2$ ) временного спектра аннигиляции позитронов в LiH и других ионных кристаллах [172] (кстати, в [169] эта компонента для LiH не была обнаружена) пришли к выводу, что вопреки мнению Феррелла [6] и Уоллеса [10] в таких кристаллах путем захвата позитрона валентным электроном может образовываться связанная система позитрон — электрон. Такой квазипозитроний должен отличаться от обычного большей протяженностью, ибо потенциальная поверхность кристалла относительно позитрона и электрона имеет различную форму,

и эти две частицы занимают разные положения с относительно малой потенциальной энергией — квазипозитроний «укладывается» в кристаллическом поле так, чтобы обеспечить общий минимум этой энергии \*. Надо заметить, что такой позитроний можно уподобить в каком-то смысле экситону переноса (экситону Ванье — Мотта) в отличие от обычного позитрония — аналога экситона Френкеля. Соответственно волновая функция позитрония Нимтэна — Ферралла значительно отличается от сферически симметричной. Однако расчетное его значение  $\tau_s^0$  всего на 16% превышает характерное для  $^1S_0$ -позитрония.

Для объяснения аномально сильного магнитного тушения в воде Фабри и др. [152, 166] предложили чисто эмпирически уменьшить значение параметра сверхтонкого расщепления  $\Delta W$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  эв, т. е. как бы уменьшить  $|\Psi(0)|^2$  в связи с «распуханием» позитрония за счет поляризационного взаимодействия позитрона и электрона атома позитрония с молекулами воды. При этом однако, они сохранили обычное значение  $\tau_s^0$ , которое как это явствует из (15), должно быть жестко связано с  $\Delta W$  для «обычного» позитрония. Возможность «сжатого» позитрония в ионных кристаллах обсуждалась нами в [156].

Возможный вариант одновременного объяснения аномалий магнитного тушения и  $3\gamma$ -аннигиляции в ионных кристаллах был предложен в [175]. Этот вариант основан на введении отличной от  $m$  эффективной массы электрона ( $m_-$ ) и позитрона ( $m_+$ ), образующих атом позитрония в кулоновском поле  $U = -e^2/\epsilon r$  ( $\epsilon$  — оптическая диэлектрическая проницаемость;  $r$  — расстояние). Тогда в рамках феноменологической экситонной модели вместо определяемого (10) значения плотности волновой функции электрона в области расположения позитрона получается:

$$|\Psi_{\text{exc}}(0)|^2 = |\Psi(0)|^2 \frac{1}{\epsilon^3} \left( \frac{M}{M_0} \right)^3, \quad (65)$$

где  $M_0 = m/2$ , а  $M = m_+m_-/m_+ + m_-$  — приведенные массы.

Кроме того, величина квадрата магнитного момента электрона  $\mu^2$  для такого экситонного состояния позитрония должна быть заменена произведением

$$\mu_+\mu_- = \mu^2 \frac{m}{m_-} \cdot \frac{m}{m_+}.$$

---

\* Поскольку все характеристики аннигиляции позитронов существенно зависят от вероятности того, что позитрон и электрон локализованы в одной и той же области, важную роль играют всевозможные эффекты электронно-позитронных корреляций. Такие эффекты рассчитывались как для случаев корреляции позитронов с валентными электронами металлов [6, 173], так и для твердых диэлектриков (расчет времени жизни позитронов в твердом аргоне с учетом эффектов корреляции [174]). Подробное рассмотрение этой проблемы выходит, однако, за рамки нашего обзора.

В результате параметр магнитного тушения

$$Q = \frac{x^2}{4} \frac{\tau_2}{\tau_s^0} = \left( \frac{2\mu H}{\Delta W} \right)^2 \frac{\tau_2}{\tau_s^0}$$

преобразуется в:

$$Q_{\text{exc}} = Q \frac{\mu^2 |\Psi(0)|^2}{\mu_- \mu_+ |\Psi_{\text{exc}}(0)|^2} = Q \varepsilon^3 \frac{m(m_- + m_+)^3}{8m_-^2 m_+^2}, \quad (66)$$

а при  $m_- = m_+ = m_{\pm}$   $Q_{\text{exc}} = Q \varepsilon^3 \frac{m}{m_{\pm}^2}$ , т. е. эффективное магнитное поле, действующее на позитроний в конденсированной фазе,  $H_{\text{эфф}} = H \sqrt{\varepsilon^3 \frac{m}{m_{\pm}^2}}$ . Соответственно вероятность  $3\gamma$ -аннигиляции оказывается равной:

$$(P_{3\gamma})_{\text{exc}} = I_2 \cdot \frac{\tau_2}{\tau_t^0} \cdot \frac{1}{\varepsilon^3} \left( \frac{M}{M_0} \right)^3 + \left( 1 - \frac{4}{3} I_2 \right) \frac{1}{372}. \quad (67)$$

Приводимые в монографии Пекара [176] значения эффективных масс электрона в некоторых щелочногалогидных кристаллах лежат в пределах от  $m_- = 1,70 \cdot m$  (RbBr) до  $m_- = 3,25 \cdot m$  (NaJ). Эффективная масса позитрона в ионных кристаллах неизвестна, но, например, на основании экспериментов по угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов в жидком натрии был сделан вывод, что здесь  $m_+ = 1,9 \cdot m$  [179] (хотя теоретические расчеты эффектов корреляций электронов и позитронов дали меньшее значение:  $m_+ = 1,06 \cdot m$  [180] и  $m_+ = 1,15 \cdot m$  [181]). Такое увеличение  $m_-$  и  $m_+$  качественно согласуется и с аномально слабым магнитным тушением позитрония, и с сильным возрастанием вероятности  $3\gamma$ -аннигиляции. Для количественной проверки приведенной гипотезы весьма желательно систематическое сопоставление данных о магнитном тушении и о  $P_{3\gamma}$  для одних и тех же веществ, с точностью, достаточной для надежного определения  $H_{\text{эфф}}$ . Среди наиболее интересных частных задач надо прежде всего назвать подробное исследование всеми методами системы вода — лед. Лед является единственным веществом, в котором методом угловой корреляции как будто бы показано существование термализованного позитрония и в котором, тем не менее, не удается обнаружить магнитное тушение. Вместе с тем, в воде наиболее подробно исследовались эффекты химического тушения позитрония, и эти наблюдения также было бы желательно распространить на лед хотя бы для разграничения диффузионных и кинетических факторов.

## Глава VII

### ТУШЕНИЕ ПОЗИТРОНИЯ — PICK-OFF-АННИГИЛЯЦИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И КОНВЕРСИЯ. РОЛЬ ДИФфуЗИОННЫХ ФАКТОРОВ

Общая классификация всех процессов тушения позитрония, приводящих к укорачиванию жизни триплетного его состояния ( $^3S_1$ ), была дана в гл. II (стр. 20—21). Причины такого укорачивания в случае pick-off-аннигиляции и орто-пара-конверсии уже достаточно ясны.

При окислении позитрония вновь образуется свободный позитрон, который может затем быстро аннигилировать в свободных соударениях или путем прилипания к анионам или нейтральным молекулам. Присоединение позитрония или замещение им другого атома или радикала с образованием устойчивых соединений позитрония сопровождается последующей быстрой аннигиляцией позитрона с одним из электронов многоэлектронной системы. Вторичные реакции таких соединений, как правило, не успевают осуществиться до аннигиляции (происходящей за время порядка  $\tau_s^0$ ) и к тому же не приводят к существенному изменению параметров аннигиляции ( $\tau_{e^+}$ ,  $I_N$ ,  $P_{3\gamma}$ ). Поэтому они могут не учитываться в процессах тушения позитрония\*, т. е. связанных позитроний практически не подвержен дополнительному тушению. Химические реакции пара-позитрония также не приводят к укорачиванию времени его жизни (и в этом смысле лишь условно могут быть названы «тушением»), но их удается зарегистрировать, по крайней мере, в конденсированной фазе, по уширению кривых угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов. В наиболее чистом виде тушение проявляется для орто-позитрония. В опытах по аннигиляции позитронов в газовой фазе наблюдались, по всей видимости, все варианты тушения орто-позитрония.

\* Продукты прилипания позитронов к молекулам или анионам ( $e^+M$  или  $e^+A^-$ ) тоже могут рассматриваться как соединения позитрония —  $PsM^+$  или  $PsA$ . Однако поскольку такие соединения образуются, минуя стадию существования свободного атома позитрония, и не дают ни долгоживущей компоненты временного спектра, ни усиления вклада 3  $\gamma$ -аннигиляции, об их образовании и превращениях не имеет смысла говорить применительно к тушению позитрония.

Начнем с «самотушения» по механизму pick-off-аннигиляции. Благодаря наличию этого процесса время жизни орто-позитрония укорачивается и вместо  $\tau_i^0 = 1/\lambda_i^0 = 1,4 \cdot 10^{-7}$  сек становится равным  $\tau_i = 1/\lambda_i$ , где  $\lambda_i = \lambda_i^0 + \sigma_p n v$  (см. формулу (21)). Величину  $\lambda_i$  для газов удобно выразить в виде:

$$\lambda_i = \lambda_i^0 \left( 1 + P \frac{\chi_p}{\lambda_i^0} \right), \quad (68)$$

где  $\chi_p$  — выраженная в единицах  $\lambda_i^0/\text{атм}$  константа скорости pick-off-аннигиляции ( $\chi_p = \frac{1,03 \cdot 10^{15}}{T} \sigma_p v$ ).

Наличие pick-off-процесса проявилось как в убыстрении распада долгоживущей компоненты временного спектра аннигиляции, так и в уменьшении вклада  $3\gamma$ -совпадений и соответствующем изменении энергетического спектра аннигиляционных квантов при увеличении давления газа. В табл. 8 даны результаты исследований pick-off-аннигиляции в некоторых газах (при давлениях до 15—30 атм в основном при комнатной температуре, значения  $\chi_p$  приведены к 0 °C).

Несколько замечаний к табл. 8. Дэниэл и Стамп [180] в отличие от других опыты проводили в широком интервале температур: от — 9°K до комнатной. Эти авторы работали и с жидким гелием (см. ниже) и обнаружили как в газе, так и в жидкой фазе аномально малую скорость pick-off-аннигиляции, связанную с упоминавшимся выше образованием пустот в гелии вокруг атомов позитрония [6, 109, 184].

В опытах Селитанса и др. [59а, 182] было обнаружено, что самотушение позитрония в аргоне может быть успешно описано и квадратичным законом с константой тушения  $(1,8 \div 2,1) \cdot 10^{-3} \lambda_i^0 \text{ атм}^{-2}$ . Малые примеси кислорода (вплоть до 1%) и азота (вплоть до 10%) в аргоне не вносили заметных изменений в наблюдаемую скорость аннигиляции. При больших концентрациях этих добавок наблюдались упоминаемые далее дополнительные эффекты тушения позитрония. Дафф и Хейманн [181] специально вводили в гелий добавки фреона (до 5% при общем давлении 14 атм) для того, чтобы убрать из временного спектра довольно протяженную промежуточную компоненту свободной аннигиляции — прилипание медленных позитронов к молекулам фреона приводит к убыстрению их гибели.

Определение сечений pick-off-аннигиляции  $\sigma_p$  (табл. 8) из приведенных экспериментальных значений  $\sigma_p \cdot v$  основано на предположении, что атомы позитрония успевают предварительно термализоваться. Тогда при комнатной температуре  $v \approx 6,6 \times 10^6 \text{ см/сек}$ , а при температуре жидкого азота (77° K), при которой проводились опыты Лиу и Робертса [183] с газообразным водородом,  $v \approx 3,4 \cdot 10^6 \text{ см/сек}$ . Действительно, теоретическое

Таблица 8

Экспериментальные данные о скорости *pick-off*-аннигиляции в газах\*

Газ	Метод наблюдения	$\frac{\chi p}{\lambda_f}, \text{ атм}^{-1}$	$\sigma p \cdot 10^{16}, \frac{\text{см}^3}{\text{сек}}$	$\sigma p \cdot 10^{21}, \text{ см}^2$	Авторы и ссылка
Гелий	Временной спектр	0,0093	2,5	0,36	Дэнигль и Стамп [180]
	Энергетический спектр	0,44 ± 0,007	—	—	Хейманн и др. [62]
Неон	Временной спектр	0,0123 ± 0,111	3,2 ± 0,3	0,490 ± 0,044	Дафф и Хейманн [181]
Аргон	Энергетический спектр	0,024 ± 0,010	6,3 ± 2,6	0,96 ± 0,40	Хейманн и др. [62]
	Энергетический спектр	0,0352 ± 0,0007	—	—	Хейманн и др. [62]
	Временной спектр	0,035 ± 0,005	9,3 ± 1,3	1,41 ± 0,20	Дафф и Хейманн [181]
	3γ-совпадения	0,0358 ± 0,0007	—	—	Селитанс и Грин [59]
	Временной спектр	—	—	—	Селитанс и др. [182]
H <sub>2</sub>	Временной спектр	0,011 ± 0,002	2,8 ± 0,6	0,82 ± 0,16	Лиу и Робертс [183]
	То же	0,0125 ± 0,0047	3,2 ± 1,2	0,94 ± 0,35	Осмон [197]
N <sub>2</sub>	Временной спектр	0,030 ± 0,0015	8,0 ± 0,4	1,21 ± 0,03	Селитанс и др. [182]
	То же	0,031 ± 0,015	8,4 ± 4	1,27 ± 0,60	Осмон [197]
CO <sub>2</sub>	Энергетический спектр	0,08	21	3,2	Хейманн и др. [62]
	Временной спектр	0,040 ± 0,022	10,8 ± 6	1,6 ± 0,9	Осмон [197]
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (фреон)	Временной спектр	0,045	12	1,82	Дейч [25]
	То же	—	11,6 ± 2,8	—	Осмон [197]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (пропан)	Временной спектр	0,104 ± 0,005	30 ± 4,4	4,3 ± 0,2	Леунг и Нол [110]

\* Дополнительные данные по скорости *pick-off*-аннигиляции во многих газах, полученных Осмоном [197], приводятся ниже, в табл. 12, вместе с характеристиками скорости аннигиляции медленных позитронов.

рассмотрение упругих соударений атомов ортопозитрония с гелием [185, 186] при энергиях от 6,8 эв и ниже дает сечение рассеяния  $\sigma_s = (0,95 \div 1,65) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$  и время замедления (от 6,8 до 0,068 эв)  $\sim 10^{-9} \text{ сек}$ , что гораздо меньше  $\tau_i$ . Не очевидно, однако, успевает ли ортопозитроний полностью термализоваться в более тяжелых, особенно одноатомных газах (например, в аргоне).

Если считать в первом приближении, что атомы позитрония свободно движутся в газе (в виде невозмущенной плоской волны), то константа скорости pick-off-аннигиляции на один электрон среды оказывается равной константе скорости дираковской свободной аннигиляции позитронов  $\sigma_p v/Z = \pi r_0^2 c$ , и тогда  $\lambda_p = \pi r_0^2 c n_e$ , где концентрация электронов в газе  $n_e = 7,37 \cdot 10^{21} \times Z_{\text{эфф}} p_{\text{атм}}/T$ . Для гелия при  $Z_{\text{эфф}} = 2$  и стандартных температуре и давлении (STP) это отвечало бы  $\chi_p/\lambda_i^0 = 0,056$ , для аргона при  $Z_{\text{эфф}} = 18$ ,  $\chi_p/\lambda_i^0 = 0,50$ . Иными словами, скорость pick-off-аннигиляции в обоих этих газах оказалась заметно меньше ожидаемой из простейших представлений: для гелия примерно в 4,5 раза, а для аргона — в 15 раз. Малая скорость pick-off-аннигиляции орто-позитрония в гелии была полуэмпирически истолкована [187] на основе наличия между гелием и позитронием отталкивательного потенциала, подобного потенциалу He — H, и экстраполяции в область газовой фазы картины образования областей пониженной плотности гелия вокруг атомов позитрония, т. е. в случае жидкой фазы — пузырьков [109]\*. В пользу единого рассмотрения особенностей аннигиляции позитронов в жидком и газообразном гелии говорит, кстати, обнаруженная в [188] полная аналогия усиления образования позитрония действием статических электрических полей в жидком гелии (при 4,2 и 1,5° К) эффекту, наблюдававшемуся ранее в газе [99, 100].

Другие теоретические оценки [186] константы  $\lambda_p$  для гелия дали даже меньшее (в 6 раз) значение, чем опыты (т. е.  $Z_{\text{эфф}} \approx 0,075$ ) — по-видимому, необходимо еще учитывать возможность виртуального образования связанного состояния  $e^+\text{He}$  (см., например, расчеты [189]).

Обратимся теперь к основным данным о поведении позитрония в сжиженных газах. Этот вопрос подробно рассмотрен в докладе Роллига [109] в Детройте, и потому мы ограничимся здесь лишь краткой сводкой данных. Образование позитрония в таких системах было впервые продемонстрировано наблюдениями сложного временного спектра аннигиляции позитронов в жидком ге-

\* Подробное рассмотрение картины образования полостей вокруг атомов позитрония в гелии при 4,2—77° К с расчетом эффективных радиусов этих полостей (3,7—4,4 Å из данных опытов при 77° К) и оценкой времени, необходимого для их образования ( $< 10^{-8} \text{ сек}$ ), дано недавно Роллигом и Келли [109a].



лии [71, 72]. Подтверждением этому явилось также обнаружение в жидких гелии и водороде узкой компоненты корреляционных кривых [190] с помощью специальной установки с повышенной светосилой [191], в которой производилось азимутальное интегрирование всех квантов, вылетающих под углом  $(\pi - \theta)$  к направлению второго кванта с энергией  $\sim 0,5 \text{ Мэв}$ . В работе [190] было отмечено и отсутствие полной термализации атомов пара-позитрония в жидких гелии и водороде.

Наиболее короткоживущая компонента временного спектра аннигиляции позитронов (в сжиженном гелии  $I_0 \approx 5\%$ ,  $\tau_0 = 0,2 \div 0,5 \text{ нсек}$ ) связана, по-видимому, с аннигиляцией пара-позитрония. Следующая по длительности времени жизни компонента (в гелии)  $I_1 \approx 79\%$ ,  $\tau_1 = 1,8 \text{ нсек}$  [71] и  $\tau_1 = 2,6 \text{ нсек}$  [72] отождествлялась обычно со свободной аннигиляцией. Величина  $\tau_1$  для сжиженных газов удовлетворительно согласуется с экстраполированной ( $\tau_1 \sim 1/n_e$ ) из данных для газов при различных давлениях. Сравнивая значения  $\tau_1$  для жидкого гелия, жидких и твердых  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$ , твердых  $\text{Ne}$  и  $\text{Xe}$ , Лиу и Робертс [192, 1926] установили эмпирическую закономерность:  $\tau_1 (\text{нсек}) = 0,31 + 0,15 \cdot 10^{-4} \cdot V^2/n_e$ , где первый ионизационный потенциал  $V$  выражен в вольтах, а электронная концентрация  $n_e$  — в числе электронов в объеме  $a_0^3 \cong 1,5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  (для  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$  и  $\text{Xe}$  учитывались лишь наружные  $p$ -электроны). Наиболее долгоживущая компонента ( $I_2 \approx 16\%$ ,  $\tau_2 \approx 90 \text{ нсек}$  [71] для жидкого гелия) интерпретируется, как обусловленная образованием и pick-off-аннигиляцией орто-позитрония. Воспользовавшись данными работ [71, 72, 192, 192а, 193], легко получить значения констант скорости pick-off-аннигиляции  $\sigma_p v$ , равные в расчете на молекулу в единицах  $10^{-15} \text{ см}^3/\text{сек}$ : гелий:  $0,26 - 0,28$  ( $4,2^\circ \text{K}$ ) [71, 192]; аргон:  $6,4$  ( $87^\circ \text{K}$ ) [193]; водород:  $1,3$  ( $21^\circ \text{K}$ ) [192] и азот:  $8$  ( $77^\circ \text{K}$ ) [192, 193].

Пересчет к  $0^\circ \text{C}$  в предположении, что позитроний всегда термализован, дает значения  $\sigma_p v$  для гелия  $2,1 - 2,3$ , для аргона  $11,4$ , для водорода  $4,6$  и для азота  $15$ . Учитывая грубость пересчета от низких температур к высоким на основе пропорциональности  $v \sim \sqrt{T}$ , вряд ли имеет смысл говорить о каком-либо расхождении приведенных значений  $\sigma_p v$  для жидкой фазы с данными табл. 8. Напротив, следует считать, что результаты для газовой и жидкой фаз удовлетворительно согласуются друг с другом, что было, в частности, прямо подтверждено опытами Даниэля и Стампа [180] с газообразным гелием вблизи температуры кипения. Это обстоятельство заставляет искать пути распространения на газовую фазу даже вдали от температуры кипения модели «позитрония в пузырьке», используемой как основа качественного описания поведения позитрония в сжиженных газах [109].

При переходе от жидких водорода и азота к твердым [192, 192а] наблюдается резкое уменьшение величин  $\tau_2$  (от  $28,6$  до

14,6 *нсек* для  $H_2$  и от 10,8 до 4,2 *нсек* для  $N_2$ ), интерпретируемое как следствие скачкообразного изменения плотности в рамках модели свободного объема. Вместе с тем укорачивается (на 12—18%) и время жизни промежуточной компоненты  $\tau_1$ . Такое укорачивание наблюдалось в [192, 192a] для  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  и Ag, причем как в жидкой, так и в твердой фазе значения  $\tau_1$  оказались заметно меньше расчетного времени свободной аннигиляции. Так, например, для жидкого гелия  $\tau_1 \approx 1,9$  *нсек*, тогда как по расчетам Чжан Ли [45, 45a] для позитрона, рассматриваемого в виде плоской волны, время свободной аннигиляции составляет 3,04 *нсек*, а учет поляризации атома гелия позитроном укорачивает это время лишь на 25% — до 2,56 *нсек* (картина аннигиляции в усредненном поле электрона неполяризованного гелия дает гораздо большее значение:  $\tau_1 = 113$  *нсек*). Укорачивание  $\tau_1$  качественно объясняется в [109] тем, что позитрон погибает в результате прилипания к атому или молекуле и образования области повышенной плотности (микрористаллита) вокруг такого положительного иона (см. стр. 68, 98).

Перейдем теперь от *pick-off*-аннигиляции к другим вариантам тушения. Пример конверсионного тушения позитрония в газовой фазе добавками окиси азота уже упоминался выше, в гл. III (Дейч [24] — изменение временного спектра аннигиляции, Понд [63] — возрастание скорости счета  $2\gamma$ -совпадений). Такое тушение наблюдалось и по уменьшению вероятности  $3\gamma$ -аннигиляции при добавлении окиси азота к аргону [62, 194]. Приводимые разными авторами сечения конверсии позитрония под действием окиси азота (отвечающие константе  $K_{31} = K$ ) равны  $(2-8) \times 10^{17}$  *см*<sup>2</sup>. В недавней работе [113] из усиления вклада узкой компоненты корреляционных кривых добавками окиси азота к аргону было получено значение константы скорости конверсии  $\sigma_k v = (2,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$  *см*<sup>3</sup>/*сек*. Аналогичный окиси азота механизм тушения имеет, по-видимому, место и для двуокиси  $NO_2$ , молекулы которой также обладают непарным электроном. Представляет интерес оценить на этой основе чувствительность позитрониевого метода детектирования конверсионно-активных парамагнитных центров (например, свободных радикалов). Используя безразмерный параметр  $x = K/\lambda_t^0$  — отношение констант скоростей орто-пара-конверсии и спонтанной  $3\gamma$ -аннигиляции орто-позитрония ( $7,14 \cdot 10^6$  *сек*<sup>-1</sup>), легко убедиться, что для  $2\gamma$ - и  $3\gamma$ -аннигиляции атомов позитрония составляет соответственно:

$$\frac{P_{2\gamma}}{P} = w_{2\gamma} = \frac{372 \cdot \frac{1+4x}{1116+4x}}{1+372 \cdot \frac{1+4x}{1116+4x}} \quad \text{и} \quad \frac{P_{3\gamma}}{P} = w_{3\gamma} = \frac{1}{1+372 \cdot \frac{1+4x}{1116+4x}} \quad (69)$$

при  $x = 0$ ,  $w_{2\gamma}^0 = 0,25$  и  $w_{3\gamma}^0 = 0,75$  при  $x \ll 1$ .

$$\frac{\Delta w_{2\gamma}}{w_{2\gamma}^0} \approx +3x \text{ и } \frac{\Delta w_{3\gamma}}{w_{3\gamma}^0} \approx -x. \quad (70)$$

Судя по экспериментальным данным о наблюдении уменьшения скорости  $3\gamma$ - и увеличения скорости  $2\gamma$ -совпадений при введении разных добавок в газы, предел чувствительности отвечает  $x = 10^{-3} \div 10^{-2}$ , т. е.  $K \approx 7 \cdot 10^3 \div 7 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ . Соответственно предельно малые концентрации орто-пара-конверторов равняются

$$n_{\min} = \frac{7 \cdot 10^3}{\sigma_K \cdot v} \div \frac{7 \cdot 10^4}{\sigma_K v} \text{ см}^{-3}.$$

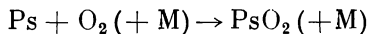
При тепловой скорости атомов позитрония, равной  $6,6 \cdot 10^6 \text{ см/сек}$  при комнатной температуре, и  $\sigma_K = 8 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$  это означает

$$n_{\min} = 10^{13} \div 10^{14} \text{ см}^{-3}.$$

С повышением температуры скорость термализованных атомов позитрония должна возрастать как  $\sqrt{T}$ . При  $\sigma_K \sim 1/v$  чувствительность метода остается при этом неизменной, при  $\sigma_K(v) = \text{const}$  она должна возрастать (как и в том случае, когда в реакцию конверсии вступают нетермализованные атомы позитрония). Очевиден интерес экспериментов по конверсионному детектированию свободных радикалов в газовой фазе (например, радикалов, создаваемых действием ионизирующих излучений). Подобные опыты должны продемонстрировать эффективность нового — позитронного метода регистрации радикалов и вместе с тем пролить свет на проблемы термализации атомов позитрония и энергетической зависимости сечений конверсии.

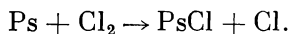
Тушение позитрония кислородом наблюдалось и в газовой, и в жидкой фазах. Подробно исследовавшие это тушение в газе (аргоне) двумя методами ( $3\gamma$ -совпадения и временные спектры) Селитанс и др. [59, 182] дают сечение тушения  $\sigma_q = (1,2 \pm 0,2) \times 10^{-19} \text{ см}^2$ . Другие авторы получили значения 0,55 (диссертации Дулита — [13]), 1,1 [62] и  $3,9 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$  [1]. Все данные приводятся для комнатной температуры, температурная зависимость тушения кислородом в газах не изучалась. По мнению авторов [194], это тушение обусловлено парамагнитными свойствами кислорода и происходит по механизму конверсии — с опрокидыванием или без опрокидывания спина молекулы кислорода [47]. В пользу того, что в газовой фазе хотя бы частично действует такой механизм, говорит и усиление тушения позитрония в газах магнитным полем в присутствии NO и O<sub>2</sub> [10, 13], предположительно благодаря переходам  $^3S_1 (m=1) \rightarrow ^3S_1 (m=0)$ . Подобный эффект не проявляется при тушении позитрония галогенами. Сильная конверсия в чистом кислороде при 27 атм

явствует и из наличия узкой компоненты корреляционной кривой [101]. Корреляционным методом получена [113] константа скорости конверсии позитрония на примесях  $O_2$  в аргоне:  $\sigma_{Kv} = (2,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{сек}$ , т. е.  $\sigma_{Kv} = (3,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ . Вместе с тем для кислорода, по крайней мере, частично (и особенно в жидкой фазе, о которой речь пойдет дальше) действует, видимо, и другой механизм тушения — по реакции присоединения



с сечением порядка  $10^{-31} - 10^{-33} \text{ см}^6/\text{сек}$ .

Наиболее сильное тушение позитрония в газовой фазе наблюдалось [194] для хлора ( $\sigma_q \approx 10^{-16} \text{ см}^2$ ), а также, судя по обзору [1], для брома и иода. Авторы [194] предполагают присоединение позитрония к хлору. Имеется, однако, ряд данных, свидетельствующих в пользу протекания эндотермической, пороговой реакции замещения:



Согласно расчетам Симонса [195] (см. также [8, 13]), энергия связи  $e^+Cl$  в хлориде позитрония составляет 3,8—4,65 эв. Энергия связи  $e^+ - e^-$  в позитронии равняется 6,8 эв, а сродство электрона к хлору 3,8 эв [41]. Таким образом, прочность связи  $Ps - Cl$ , равняется 0,8—1,65 эв, а прочность связи  $Cl - Cl$  2,5 эв. Следовательно, ожидаемый порог записанной выше реакции замещения лежит в пределах от  $E_{\text{порог}} = -1,7$  до  $E_{\text{порог}} = -0,85$  эв.

Предположим теперь, что быстрые атомы позитрония вступают в эндотермическую химическую реакцию, возможную только над порогом (т. е. вероятную лишь до замедления и термализации) и приводящую к быстрой последующей аннигиляции. Тогда во временном спектре аннигиляции позитронов должна возникнуть дополнительная компонента с малым временем жизни, практически неотличимым от  $\tau_1$ . Переход части атомов ортопозитрония в эту компоненту будет восприниматься как уменьшение интенсивности долгоживущей компоненты ( $I_2$ ) — иными словами, тушение позитрония до его замедления и термализации будет регистрироваться не как обычное тушение, а как кажущееся ингибирование.

В предположении о прямоугольном спектре образующихся атомов позитрония — с энергиями от нуля до  $\Delta$  (ширина щели Оре) — интенсивность долгоживущей компоненты оказывается при этом равной

$$(I_2)_{\text{эфф}} = I_2 \left[ \epsilon + (1 - \epsilon) \frac{\tau_{\text{хим}}}{\tau_{\text{зам}} + \tau_{\text{хим}}} \right],$$

где  $\epsilon = E_{\text{порог}} / \Delta$ , а  $\tau_{\text{зам}}$  и  $\tau_{\text{хим}}$  — характерное время замедления атомов позитрония от  $\Delta$  до  $E_{\text{порог}}$  и вступление их в эндо-

термическую химическую реакцию. Действительно, как было показано Тао [196], при добавлении к аргону (5,5—17 атм) хлора в количествах более  $\sim 0,001$  атм начинается заметное ингибирование наиболее долгоживущей компоненты временного спектра аннигиляции позитронов, связываемое им с упомянутой выше реакцией. При увеличении давления аргона эффекты ингибирования сдвигаются в сторону больших парциальных давлений добавок хлора, что вполне естественно, ибо как замедление атомов позитрония, так и их химическое взаимодействие есть процессы бимолекулярные, и потому их конкуренция определяется отношением концентраций  $[Cl_2]/[Ar]$ .

Ингибирование долгоживущей (орто-позитрониевой) компоненты хлором было отмечено Тао [196] и в азоте, но в этом газе, где скорость замедления атомов позитрония повышается за счет неупругих взаимодействий, для ингибирования требовались большие добавки хлора.

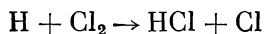
Из формы временного спектра аннигиляции Тао [196] оценил время вступления атомов позитрония в реакцию с хлором как  $\tau_{хим} = 0,01 \text{ нсек}/p_{Cl_2}$ , где  $p_{Cl_2}$  — парциальное давление хлора, атм.

Реакция позитрония с хлором изучалась также в нашей работе [196а] методом угловой корреляции, по подавлению хлором узкой компоненты аннигиляционных кривых в кислороде. Эффективная конверсия приводит в этом случае к практически полному превращению позитрония в синглетное состояние, химические же реакции пара-позитрония с хлором преобразуют узкую компоненту в широкую. Зависимость вклада узкой компоненты  $I_N$  от парциального давления хлора в хлоркислородных смесях, как и убывание  $I_2$ , определяется параметрами  $E$ ,  $\tau_{хим}$  и  $\tau_{зам}$ . На основании полученных в [196а] результатов были даны оценки константы скорости химической реакции



в хорошем согласии с приведенным выше значением  $\tau_{хим}$  и данными [196] (в предположении, что замедление позитрония в кислороде происходит посредством возбуждения  $0,2 \text{ эв}$  колебательного уровня  $O_2$ ) константы скорости неупругого взаимодействия позитрония с  $O_2$ :  $K_{замедл} = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек}$ .

Приведенное значение  $K_{PsCl}$  примерно в 30 раз превышает величину предэкспонента реакции



при комнатной температуре (отметим, что  $\sqrt{m_n/m_{Ps}} \approx 30$ ).

Найти точно величину  $E$  из данных работ [196] и [196а] не удается — как  $I_2$ , так и  $I_N$  при больших добавках хлора убывают

почти до нуля, что говорит либо о весьма низком пороге реакции позитрония с хлором ( $\Delta \gg E_{\text{порог}} \gg kT$ ), либо о неправомочности приближения прямоугольного спектра атомов позитрония в момент их образования, о подавлении области этого спектра, отвечающей наименьшим подпороговым энергиям. Вопрос этот нуждается в дальнейшем исследовании.

Наряду с перечисленными выше сведениями о различных вариантах тушения позитрония в газовой фазе обширные данные были получены также из анализа временных спектров аннигиляции в работе Осмона [197], не имеющей себе равных по числу изученных объектов. Результаты Осмона приводятся ниже — в гл. IX (табл. 14) — вместе с характеристиками аннигиляции медленных позитронов. В работе [197] приведены значения констант скорости тушения  $\lambda_q$  в единицах  $\mu \text{ сек}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ , переход к  $\sigma_q \cdot v$  производится по формуле:

$$\sigma_q v = \frac{\lambda_q \cdot T}{7,14} \cdot \frac{1}{1,03 \cdot 10^{10}} = 3,7 \cdot 10^{-14} \lambda_q \text{ см}^3/\text{сек}$$

при  $T=273^\circ \text{К}$ . Значения  $\sigma_q v$ , по Осмону, для  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  совпадают с приведенными в табл. 8, для  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{Cl}_2$  (равно как и для  $\text{NO}_2$  и  $\text{SO}_2$ ). Осмон дает лишь нижние пределы сечений тушения позитрония. Механизм сильного тушения позитрония диамагнитными молекулами  $\text{SO}_2$  ( $\sigma_q > 4 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ ) и, в меньшей степени,  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\sigma_q = 4,8 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ ) остается пока невыясненным, и его установление является одной из задач ближайших исследований\*.

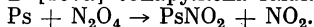
Благодаря отсутствию диффузионных осложнений и эффектов сольватации газофазное тушение является наиболее интересным объектом исследований химии позитрония. К числу основных задач будущих работ в этой области надо отнести: 1) изучение реакций присоединения позитрония к ароматическим коль-

\* Реакции позитрония с  $\text{NO}_2$  и его димером  $\text{N}_2\text{O}_4$ , а также с окисью гексафтордиметилазота  $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$  были изучены недавно в Институте химической физики АН СССР методом угловой корреляции [197а].

Корреляционные измерения проводились в смесях реагентов с кислородом, т. е. на основе сопоставления реакций присоединения позитрония к  $\text{NO}_2$  и  $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$  с конкурирующим процессом конверсии в кислороде. Реакции присоединения позитрония при больших давлениях кислорода (до 120 атм) идут как тримолекулярные, причем времена жизни возбужденных комплексов  $\text{PsNO}^*_2$  и  $(\text{CF}_3)_2\text{NOPs}^*$  оцениваются в  $\sim 10^{-12} \text{ сек}$ . Константы скорости конверсии  $\text{Ps}$  на  $\text{NO}_2$  и  $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$  найдены равными соответственно  $\sim 10^{-9}$  и  $\leq 10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек}$ .

Высказано предположение, что в общем случае взаимодействия позитрония с парамагнитной молекулой на первой стадии образуется возбужденный комплекс. Дальнейшие превращения этого комплекса — развал или дезактивация — определяют конечный результат взаимодействия: конверсию или присоединение. В зависимости от условий среды (давление, температура, состав) может иметь место переход одного типа взаимодействия в другой.

В [197а] обнаружена также реакция замещения позитрония:



цам, по двойным и тройным связям; 2) изучение реакций замещения позитронием разных атомов и функциональных групп (например  $RJ + Ps \rightarrow RPs + J$ ) с проверкой зависимости сечения тушения от длины радикала R, от наличия в нем других заместителей, двойных или тройных связей для выяснения возможной конкуренции различных механизмов тушения и возможной роли перемещения позитрония и электронов внутри молекул; 3) изучение конверсии на парамагнитных центрах с целью различения механизма конверсии и прилипания позитрония (по виду корреляционных кривых) и разработки нового метода детектирования свободных радикалов.

Во всех названных задачах особый интерес представляет, конечно, изучение температурной скорости тушения. Такое изучение могло бы, например, послужить дополнительной проверкой упомянутых предположений о механизме газофазных реакций позитрония с кислородом и галогенами. Ввиду малости массы позитрония в газовых реакциях с его участием можно ожидать сильного проявления туннельного эффекта, что должно было бы приводить к сильному снижению или даже отсутствию наблюдаемой энергии активации в экзотермических реакциях термализованных атомов позитрония и к равенству энергии активации эндотермических реакций их тепловому эффекту. Последнее обстоятельство может, кстати, открыть пути к прямому определению энергий связи позитрония с различными атомами и радикалами. Большие перспективы работ по химии позитрония в газовой фазе (и, в частности, возможности изучения роли туннельного эффекта и дифференциации предэкспоненциальных и экспоненциальных факторов) связаны еще с обилием кинетических данных о реакциях атомарного водорода в газах (см., например, [198]) и с возможностью широкого сопоставления кинетики реакций с участием позитрония и водорода (а в последнее время еще и муония).

Роль свободных радикалов, кислорода и галогенов (иода) как тушителей позитрония, изучалась и в жидкой фазе.

Понд [199, 200] наблюдал впервые такое тушение по незначительному возрастанию скорости счета  $2\gamma$ -совпадений (за счет уменьшения вероятности  $3\gamma$ -аннигиляции при добавлении к бензолу свободного радикала — дифенилпикрилгидразида (ДФПГ) (до  $100 \text{ мг/см}^3$ )). Он оценил сечения такого тушения как  $1,1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$  при механизме прилипания или  $4,4 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$  при механизме конверсии.

Берко и Зучелли [116] исследовали действие добавок ДФПГ к бензолу иным методом — по уменьшению времени  $\tau_2$  от 2,67 до 0,53 нсек (при 3% добавки). Используя для обработки своих результатов систему уравнений типа (28), они получили  $\sigma_q = 1,2 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$  и заключили, что в бензоле 69% позитронов аннигилирует в свободных соударениях, 25% — через образование пози-

трония, со временем  $1/\lambda''$  и 6% — через образование позитрония, со временем  $1/\lambda'$  (см. уравнение (29)).

Для выяснения механизма тушения позитрония добавками ДФПГ существенное значение имела работа де Заффа [83], который обнаружил, что вместо ожидавшегося при механизме орто-пара-конверсии сужения корреляционных кривых добавление к бензолу 5% ДФПГ приводило к их уширению. К тому же корреляционные кривые для добавок свободного радикала ДФПГидразила и диамагнитного ДФПГидразина оказались идентичными. По-видимому, в обоих случаях тушение объясняется присоединением позитрония к одному из ароматических колец.

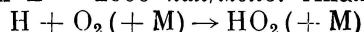
Тушение позитрония кислородом в жидкой фазе наблюдалось впервые Полом [193, 201] в сжиженных аргоне и азоте по наблюдению укорачивания  $\tau_2$ . Ниже приводятся полученные им константы скорости тушения:

Среда . . . . . Ar (газ,  $t_{\text{номн}}^\circ$ ) Ar (87,5° K) N<sub>2</sub> (77,5° K) N<sub>2</sub> (64,7° K)  
 $\sigma_q v$  (см<sup>3</sup>/сек) · 10<sup>12</sup> 2,6 [1] 9,7 4,0 2,6

Интерпретируя свои результаты, Пол пришел к выводу, что в жидкой фазе

$$\sigma_q v = (\sigma_q v)_{\text{газ}} + K_{\text{PsO}_2},$$

т. е. константа тушения складывается из не зависящей от температуры конверсионной константы, проявляющейся в чистом виде в газе, и константы скорости реакции образования молекулы  $\text{PsO}_2: K_{\text{PsO}_2} = K_{\text{PsO}_2}^\circ \cdot e^{-E/RT}$ , характеризующейся энергией активации  $E = 2000$  ккал/моль. Аналогичная реакция



с образованием малоактивного радикала  $\text{HO}_2$  идет в газовой фазе с константой скорости  $K = A \cdot 10^{-32}$  см<sup>6</sup>/сек ( $A \approx 2, 4, 10, 10, 100$  при  $M = \text{Ar}, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [198, 202]) и практически без энергии активации. Тепловой эффект этой реакции  $Q = +47$  ккал/моль [41], а прочность связи  $\text{H} - \text{O}$  равняется 101 ккал/моль. Таким образом, для того чтобы присоединение  $\text{Ps}$  к  $\text{O}_2$  было экзотермическим, необходимо, чтобы прочность связи  $\text{Ps} - \text{O}$  превышала 54 ккал/моль.

В ряде работ Ли и Селитанса [203—205] исследовалось тушащее действие кислорода (а также  $\text{NO}$ ) в ряде органических жидкостей. Вывод о тушении кислородом был сделан на основании существенного увеличения  $\tau_2$  при тщательном обезгаживании изучавшихся жидкостей. Так, например, в обезгаженном  $n$ -гексане  $\tau_2 = 3,94$  нсек, тогда как при насыщении его воздухом  $\tau_2 = 2,36$  нсек \*. Константы скорости тушения кислородом ( $K_q$ ) при

\* Интересно, что тушение растворенным кислородом не проявляется в воде, глицерине, этиленгликоле. Наблюдается определенная тенденция к уменьшению константы скорости тушения по мере роста характерной для растворителя скорости pick-off-анигиляции (т. е. укорачивания  $\tau_2$  для растворителя).



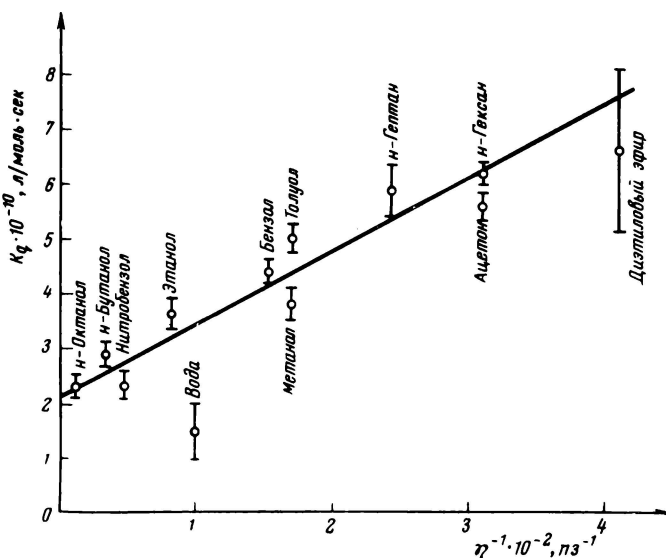


Рис. 40. Зависимость константы скорости тушения позитрония кислородом в разных растворителях  $K_q$  от обратной вязкости этих растворителей при комнатной температуре [198, 199]

комнатной температуре оказались равными  $K_q = \sigma_q v = (3,8 \div 11) \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек}$ , причем близкими к аналогичным константам для NO (в отличие от газовой фазы, где действие NO по крайней мере на два порядка сильнее) и к константам скорости тушения кислородом люминесценции возбужденных молекулярных состояний [206]. Отметив эту близость, а также примерную пропорциональность констант тушения обратной вязкости растворителей (см. рис. 40), Ли и Селитанс предположили, что скорость процесса тушения определяется диффузией и что позитроний, по-видимому, сольватирован. В этой связи представляет особый интерес температурная зависимость скорости тушения, которая будет обсуждена ниже.

Вначале Ли и Селитанс [203] считали, что механизм тушения позитрония кислородом в органических жидкостях — конверсионный. Однако в работе Керра и др. [207] на основании сравнения вида корреляционных кривых для обезгаженного и насыщенного воздухом и кислородом гексана этот вариант был отвергнут, после чего осталось предположение о присоединении Ps к  $\text{O}_2$ . Для добавок NO опыты по угловой корреляции пока проведены не были.

Хатчер и Миллетт [114, 114a] наблюдали тушение позитрония добавками иода (до 0,35%) в гептане, сочетавшееся, по-видимому, и с некоторым ингибированием образования позитро-

ния. В данном случае  $\sigma_q v = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек}$ , т. е.  $\sigma_q \approx 1,7 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ , что близко к случаю ДФПГ в бензоле [116, 192, 193].

Несколько особняком в ряду исследований жидкофазного тушения стоят наблюдения убыстрения гибели долгоживущей компоненты в растворах щелочных металлов в жидком аммиаке.

Вероятность образования позитрония в самом жидком аммиаке составляет  $\sim 37\%$ , по данным Миллетта и др. [208] (из наблюдений временных спектров), и  $\sim 30\%$  из опытов Варлашкина и Стюарта [209] (по вкладу узкой компоненты корреляционных кривых). Позитроний образуется и в растворах (от 0,1 до 19%) лития в жидком аммиаке [209], где корреляционные кривые не похожи ни на металл, ни на аммиак и притом не зависят от концентрации растворенного металла — широкая компонента, по существу, исчезает и наблюдается лишь ярко выраженная узкая компонента. Этот экспериментальный факт подтверждает точку зрения Хелда и Кахана [210] о возможности образования позитрония в сильно разбавленном электронном газе, где имеется менее одного электрона в объеме  $4/3\pi r_s^3$ , где  $r_s = 8a_0$  (т. е. концентрация свободных электронов  $n_e < 3,4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ). Уменьшение эффективной концентрации электронов, действующих на позитроний в жидкоаммиачных растворах, связано еще с расположением атомов позитрония в областях пониженной плотности — «пузырьках». Тем не менее, обмен электронами между позитронием и раствором, т. е. конверсионное тушение позитрония сольватированными электронами, оказывается достаточно сильным.

Хогг и др. [211] наблюдали уменьшение  $\tau_2$  при растворении в жидком аммиаке (при  $-65^\circ\text{C}$ ) и этилендиамина (при  $20-24^\circ\text{C}$ ) натрия и калия. В насыщенном растворе натрия в аммиаке происходило полное тушение долгоживущей компоненты ( $\tau_2 = 1,7 \pm 0,2 \text{ нсек}$ ), насыщение натрием этилендиамина снижало  $\tau_2$  от  $\tau_2^0 = 1,8 \pm 0,2 \text{ нсек}$  до  $\tau_2 = 1,2 \pm 0,2 \text{ нсек}$ , более растворимый калий снижал время жизни до  $\tau_2 = 0,7 \pm 0,2 \text{ нсек}$ . В растворах лития в аммиаке  $\tau_2$  уменьшалось от 2 до 1 нсек [208].

Начало обширного цикла исследований тушений позитрония в водных растворах было положено наблюдениями Берко и Зучелли, добавлявшими к воде ионы  $\text{Mn}^{2+}$  (см. обзор [5]), и подробной работой Грина и Белла [43]. Эти авторы исследовали тушащее действие ряда парамагнитных ионов, перечисленных в табл. 9, а также иона  $\text{Sb}^{3+}$ . В основном использовались хлориды, ибо на примере  $\text{NaCl}$  было установлено отсутствие тушения позитрония анионами  $\text{Cl}^-$ . Пример экспериментальных данных [43] и их обработки приводится на рис. 41 и 42. Обработка эта проводилась на основе системы уравнений типа (28), причем в одном из вариантов расчета предполагалось, что в чистой воде значение  $\tau_2$  определяется только орто-пара-конверсией, а в другом расчете (лучше согласующемся с опытом) — только pick-off-анниги-

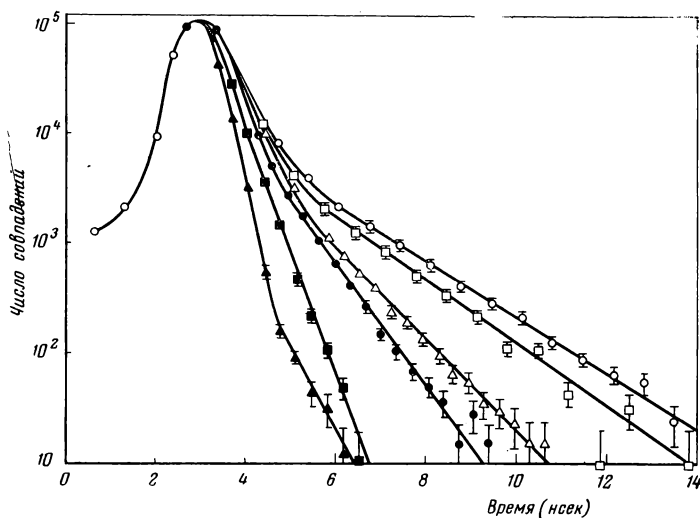


Рис. 41. Экспериментальные кривые временного распределения аннигиляции позитронов

- — 0,001 M FeCl<sub>3</sub>,  $\tau_2 = 1,80 \cdot 10^{-9}$  сек;
- — 0,01 M FeCl<sub>3</sub>,  $\tau_2 = 1,48 \cdot 10^{-9}$  сек;
- △ — 0,03 M FeCl<sub>3</sub>,  $\tau_2 = 1,02 \cdot 10^{-9}$  сек;
- — 0,05 M FeCl<sub>3</sub>,  $\tau_2 = 8,0 \cdot 10^{-10}$  сек;
- — 1,0 M FeCl<sub>3</sub>,  $\tau_2 = 4,1 \cdot 10^{-10}$  сек;
- ▲ — Al-источник

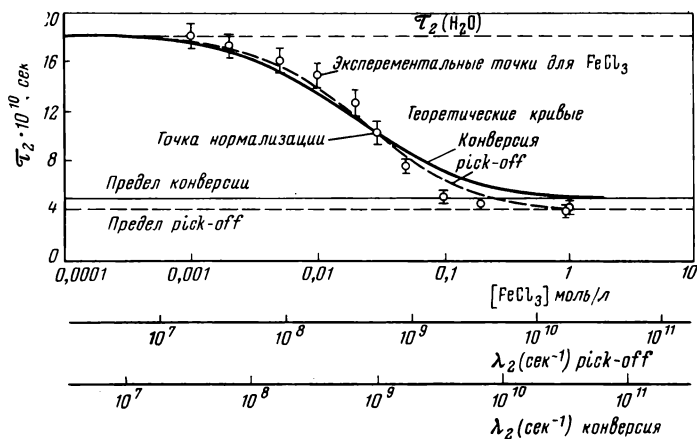


Рис. 42. Зависимость времени жизни  $\tau_2$  от концентрации FeCl<sub>3</sub> в водном растворе [43]

Таблица 9

Сечения тушения позитрония разными ионами в водных растворах

Ион	Соединение	Число непарных электронов	$\sigma^c \cdot 10^{18}, \frac{q}{\text{см}^2}$	$\sigma^a \cdot 10^{18}, \frac{q}{\text{см}^2}$	Ион	Соединение	Число непарных электронов	$\sigma^c \cdot 10^{18}, \frac{q}{\text{см}^2}$	$\sigma^a \cdot 10^{18}, \frac{q}{\text{см}^2}$
Cr <sup>3+</sup>	CrCl <sub>3</sub>	3	6,3	33,2	Co <sup>2+</sup>	CoCl <sub>2</sub>	3	5,3	2,8
Mn <sup>2+</sup>	MnCl <sub>2</sub>	5	2,5	1,92	Ni <sup>2+</sup>	NiCl <sub>2</sub>	2	5,6	3,03
	MnSO <sub>4</sub>	5	1,8	8,76	Cu <sup>2+</sup>	CuCl <sub>2</sub>	1	11	5,04
Fe <sup>3+</sup>	FeCl <sub>3</sub>	5	33	18,9	Nd <sup>3+</sup>	NdCl <sub>3</sub>	3	0,4	—
Fe <sup>2+</sup>	FeCl <sub>2</sub>	4	4,8	2,79	Sb <sup>3+</sup>	SbCl <sub>3</sub>	—	3,7	—

ляцией. В настоящее время именно pick-off-аннигиляция считается основным вариантом гибели орто-позитрония в конденсированной фазе, на фоне которого разыгрываются другие процессы тушения различными примесями.

Результаты Грина и Белла [43] приведены в табл. 9. Вычисления приведенных в таблице сечений тушения базировались на предположении о чисто конверсионном механизме этого тушения.

В последнем столбце табл. 9 даны значения сечений тушения, приведенные в книге Грина и Ли [13] на тот случай, если пользоваться не концентрациями ионов  $c$ , а их термодинамическими активностями  $a$ . При больших концентрациях  $a \ll c$  и соответственно  $\sigma_a^a \gg \sigma_c^c$ . Приведя значения  $\sigma_a^a$ , Грин и Ли [13] вместе с тем отмечают близость последовательности в ряду  $\sigma_q^c$  для парамагнитных ионов, как тушителей орто-позитрония и эффективности тушения ионами триплетного возбужденного состояния нафталина (по [212]), и указывают, что позитроний в водных растворах может быть не полностью термализован, что должно сближать его поведение с поведением горячих атомов (а в этом случае нет смысла вводить активности тушителей вместо их концентраций). Против этого говорит, однако, наличие зависимости скорости тушения от вязкости и температуры.

Конверсионный механизм тушения для Mn<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> получил дополнительное подтверждение в работе де Зефра [83], показавшего, что при добавлении к воде этих ионов усиливается узкая компонента кривых угловой корреляции. Используя модифицированную с учетом pick-off-аннигиляции систему кинетических уравнений типа (28) и оперируя концентрациями, а не активностями ионов, де Зефра получил сечения тушения  $\sigma_q = 8 \cdot 10^{-20} \div 8 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$  для Co<sup>2+</sup> (оптимальное значение  $2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ ) и  $\sigma_q = 2 \cdot 10^{-19} \div 8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$  для Mn<sup>2+</sup> (оптимальное значение  $8 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ ). При этом на основании абсолютной полуширины узкой компоненты корреляционных кривых в воде ( $\Delta\theta = 1,8 \text{ мрад}$ ) скорость

позитрония принималась в 5 раз большей равновесной тепловой, так что при сравнении с данными табл. 9 приведенные значения  $\sigma_q$  для  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  надо увеличить в 5 раз.

Однако вряд ли можно принять конверсионный механизм тушения для всех перечисленных в табл. 9 ионов. В самом деле, по Ферреллу [47] сечение конверсионного тушения должно быть

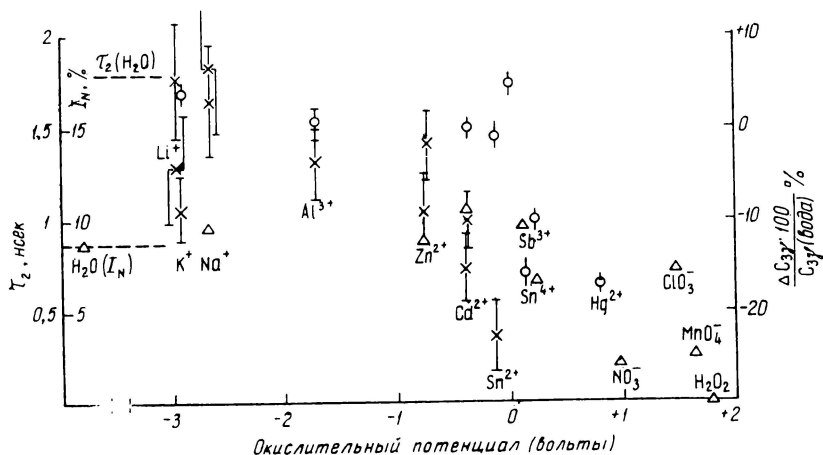


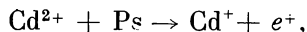
Рис. 43. Сводка данных по тушению позитрония в водных растворах разными окислителями.

Крестики — данные работы [23] по уменьшению скорости счета 3  $\gamma$ -совпадений (в процентах к скорости счета в воде) в 2М растворах хлоридов и сульфатов

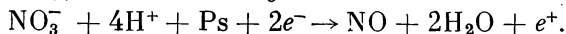
Треугольники — данные работы [84] по уменьшению вклада узкой компоненты  $I_N$  (%) добавками окислителей (2М). В воде  $I_N = 9\%$ . Точки — данные работы [207] по укорачиванию времени жизни долгоживущей компоненты  $\tau_2$  (концентрации добавок от 0,25 М до 2 М. В воде  $\tau_2 = 1.8$  нсек)

пропорционально  $1/12 n (n + 2) E^2$ , где  $n$  — число непарных электронов, а  $E$  — амплитуда обменного рассеяния. Как видно из табл. 8, никакой определенной связи между  $\sigma_q$  и  $n$  не наблюдается. Более того, тушителем оказался и диамагнитный ион  $\text{Sb}^{3+}$ . Существенный шаг вперед в описании тушения позитрония был сделан в работе Мак Гервея и де Бенедетти [23]. Измеряя скорость счета 3 $\gamma$ -совпадений  $C_{3\gamma}$  в чистой воде и разных растворах, эти авторы подразделили исследованные ими добавки на три группы — парамагнитные ионы ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), снижавшие  $C_{3\gamma}$  на 20—35%; нитраты (катионы которых в сочетании с  $\text{Cl}^-$  не влияли на  $C_{3\gamma}$ ), снижавшие  $C_{3\gamma}$  на 18—42%, и группу сульфатов и хлоридов, действие которых на  $C_{3\gamma}$  зависело, в общих чертах, от положения катиона в электрохимическом ряду напряжений, как это видно из рис. 43. Авторы [23] выдвинули предположение о тушении, обусловленном еще одним из упоминавшихся выше типов реакций позитрония — его окислением, прояв-

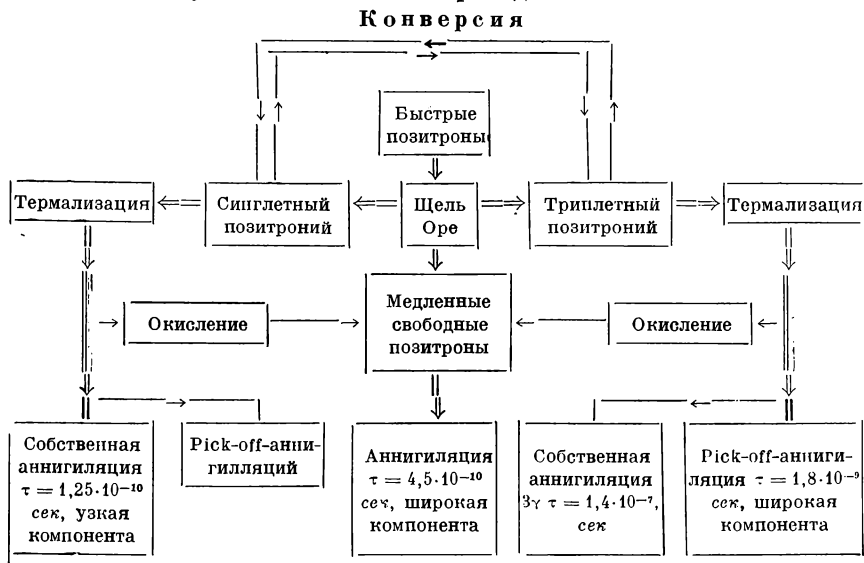
лящемся как для некоторых катионов, например,



так и для аниона  $\text{NO}_3^-$ :



Убыстрение гибели орто-позитрония при окислении обусловлено образованием свободного позитрона и последующей быстрой его аннигиляцией. В результате кинетические уравнения для свободного позитрона и позитрония дополнительно смешиваются, что, конечно, усложняет их решение. Заимствованная из [213] схема процессов образования позитрония и различных вариантов его гибели с учетом окисления приведена ниже:

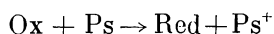


Константу скорости окислительного тушения авторы [23] поставили в прямую связь с окислительно-восстановительными потенциалами. Эта точка зрения была развита Трумпю [84], изучившим влияние различных парамагнитных солей и других добавок в водных растворах на угловое распределение аннигиляционных квантов. На основании своих опытов Трумпю делает вывод, что потенциал самого позитрония близок к нулю, ибо снижение вклада узкой компоненты за счет окисления наблюдалось для добавок с положительным потенциалом ( $\text{SbCl}_3$ , рассматриваемый как  $\text{SbO}^{+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). В работе [213] тушение позитрония окислителями в водных растворах наблюдалось по укорачиванию времени жизни долгоживущей компоненты  $\tau_2$ . Здесь тоже заметное уменьшение  $\tau_2$  наблюдалось лишь для трех добавок с положительным потенциалом ( $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ).

Анализируя свои данные для парамагнитных добавок, сужавших корреляционные кривые по сравнению с чистой водой, Трумпю указывает, что для ряда изученных Грином и Беллом [43] добавок окислительное действие должно было превосходить конверсионное. Таковы  $\text{FeCl}_3$  (см. рис. 42),  $\text{CuCl}_2$ , для которых сечения тушения (табл. 9) особенно велики, и диамагнитная соль  $\text{SbCl}_3$ .

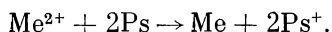
Описание скорости окисления позитрония на основе окислительно-восстановительных потенциалов встретило ряд возражений, приведенных в нашей работе [214]:

1) в связи с быстрой аннигиляцией позитронов химические процессы типа



(Ox — окислитель, Red — восстановитель,  $\text{Ps} = e^+e^-$ ,  $\text{Ps}^+ = e^+$ ) являются существенно необратимыми.

2) по той же причине и в связи с чрезвычайно малыми стационарными концентрациями  $\text{Ps}$  и  $\text{Ps}^+$  нельзя использовать для анализа реакций позитрония потенциалы многоэлектронных переходов типа



3) в реакциях с участием позитрония не образуется макроскопическая металлическая фаза, что не дает права оперировать стандартными потенциалами металл — ион.

Среди экспериментов [214], подтверждающих эти возражения и говорящих о кинетическом, а не равновесном характере окислительного тушения, можно упомянуть о сопоставлении тушения  $\gamma$ -совпадений в водном растворе добавками  $\text{MnO}_4^-$  (0,01 M) в сильноокислом (pH 2), нейтральном (pH 7) и щелочном (pH 12) растворах. Во всех трех случаях действие  $\text{MnO}_4^-$  оказалось одинаковым ( $C_{\gamma} = 5,13 \pm 0,16$ ;  $5,01 \pm 0,16$  и  $5,15 \pm 0,27 \text{ мин}^{-1}$ , в воде  $C_{\gamma} = 6,04 \pm 0,09 \text{ мин}^{-1}$ ), несмотря на сильное изменение окислительно-восстановительного потенциала. К аналогичному выводу приводят и данные о тушении  $\gamma$ -совпадений добавками  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , взятыми при различных концентрациях, но при заданном соотношении этих концентраций.

К приведенным выше замечаниям можно добавить, что в реакциях, происходящих путем туннельного перехода (а такие реакции не исключены для позитрония), окислительно-восстановительный потенциал может проявиться не в равновесии, а в скорости реакции. Пока окисление является экзотермическим, скорость его обычно определяется энергией активации, которая, однако, при сильном туннелировании практически отсутствует. Но как только окисление становится эндотермическим, возникает необходимость в активации реагирующих частиц, и при этом опять-таки благодаря туннельным переходам эффективная энергия ак-

тивации должна попросту равняться тепловому эффекту. Было бы заманчиво объяснить подобным образом относительно резкое уменьшение  $C_{3\gamma}$ ,  $\tau_2$  и  $I_N$ , начиная с окислительных потенциалов добавок около нуля. Однако ряд экспериментальных фактов, полученных при изучении температурной зависимости скорости тушения (см. ниже), делает такое объяснение преждевременным и, кроме того, свидетельствует о важной роли диффузионных факторов, совершенно, конечно, не учитываемых при трактовке тушения на основе окислительно-восстановительных потенциалов.

В своей работе Мак Гервей, Хорстман и де Бенедетти [213] по существу приняли аргументацию работы [214], разделяемую также Ли и Грином [13]. Основные результаты этой работы приведены на рис. 43. Как указывают авторы [213], некоторое уменьшение  $\tau_2$  в концентрированных растворах солей вроде  $AlCl_3$  можно объяснить просто увеличением плотности раствора (до  $1,18 \text{ г/см}^3$ ) и соответствующим ростом скорости pick-off-аннигиляции. В качестве кинетических уравнений, определяющих картину аннигиляции в присутствии окислительных добавок, в [213] используют такие:

$$\begin{aligned} \frac{dP_f}{dt} &= -\lambda_f P_f + \lambda_{ox} P_t, \\ \frac{dP_t}{dt} &= -\lambda_p P_t - \lambda_{ox} P_t, \end{aligned} \quad (71)$$

где  $\lambda_p$  и  $\lambda_{ox}$  — константы скорости pick-off-аннигиляции и окисления. Отсюда получается, что константа скорости распада долгоживущей компоненты  $\lambda_2^\infty = 1/\tau_2^\infty$  в пределе больших концентраций добавок равняется:  $\lambda_2^\infty = \lambda_p + \lambda_{ox}$  при  $\lambda_p + \lambda_{ox} \ll \lambda_f$  или  $\lambda_2^\infty = \lambda_f$  при  $\lambda_p + \lambda_{ox} \gg \lambda_f$ .

В следующей работе этого цикла [87] измерялись скорости окисления позитрония в водных растворах ионами  $MnO_4^-$ ,  $JO_3^-$  и  $Hg^{2+}$ , приводящего к уменьшению времени жизни позитронов вплоть до значения  $\tau_2^\infty = 4,3 \cdot 10^{-11} \text{ с}$ , равного короткому времени жизни  $\tau_1$  в чистой воде и трактуемого на основании (71), как время аннигиляции свободных позитронов:  $\tau_2^\infty = 1/\lambda_f$ . В этой же работе отмечается еще один пример ингибирования образования позитрония в воде (уменьшение  $I_2$  без заметных изменений  $\tau_2$ ) — действие  $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ , которое не наблюдалось для других перхлоратов и потому должно быть приписано катиону  $Pb^{2+}$ . Окислительный потенциал  $Pb^{2+}$  равен  $-0,126 \text{ эв}$ , и если условный потенциал позитрония близок, согласно [84], к нулю, то реакция окисления должна быть в данном случае эндотермической. Поскольку трудно предположить прилипание позитрона к одноименно заряженному катиону, авторы [87] выдвигают другую точку зрения, согласно которой в случае  $Pb^{2+}$  имеет место



не уменьшение вероятности образования позитрония, но очень быстрое окисление «горячего» позитрония — задолго до его термализации, вследствие чего часть атомов позитрония выпадает из долгоживущей компоненты. Эту же точку зрения (против которой говорит, однако, наличие температурной зависимости скорости тушения) предлагается распространить и на действие добавок  $\text{NO}_3^-$ .

Среди результатов [87] надо отметить еще обнаружение некоторых отклонений от аддитивности окислительного действия катионов и анионов. Так, соль  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  оказалась менее сильным окислителем, чем  $\text{HgCl}_2$ . Между тем оба аниона ( $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{Cl}^-$ ) не оказывали никакого действия на время жизни позитронов. Смесь  $1/16 \text{ M}$   $\text{HgCl}_2$  и  $1/32 \text{ M}$   $\text{KMnO}_4$  оказалась более слабым окислителем, чем это ожидалось на основании окислительного действия каждой из указанных добавок в отдельности. Авторы [87] объясняют эти факты ассоциацией катионов и анионов, снижением окислительных способностей катионов и анионов при усилении их ассоциативной связи.

Ряд экспериментов по химическому тушению позитрония был выполнен за последние годы и в нашей лаборатории. При этом сочетались методы наблюдения времени жизни и интенсивности долгоживущей компоненты аннигиляции позитронов и угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов. Таким образом, разграничивалось тушение за счет конверсии, приводящее к сужению корреляционных кривых, и химическое тушение, расширяющее эти кривые.

Как и во всех аналогичных работах, мы исходили из того, что суммарная скорость уничтожения атомов орто-позитрония в водном растворе с добавкой какого-то акцептора (концентрация  $[\text{Ac}]$ ) равняется:

$$-\frac{d[\text{Ps}]}{dt} = \lambda_{aq} [\text{Ps}] + K_q [\text{Ps}] [\text{Ac}] = [\text{Ps}] (\lambda_{aq} + K_q [\text{Ac}]), \quad (72)$$

где  $\lambda_{aq} \approx 6,10^8 \text{ сек}^{-1}$  — суммарная константа скорости спонтанной аннигиляции ( $\lambda_t^0 = 7,14 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$ ) и pick-off-аннигиляции в чистой воде, а  $K_q$  — подлежащая определению константа скорости тушения позитрония данным акцептором. Сумма  $(\lambda_{aq} + K_q [\text{Ac}])$  входит, как множитель при  $P_t$ , в различные варианты кинетических уравнений для  $dP_t/dt$  типа (28) или (71). Перечень обследованных акцепторов (в основном в виде хлоридов или сульфатов) и соответствующих значений констант скорости  $K_q$  ( $\text{см}^3/\text{сек}$ ), полученных в [215] из данных об уменьшении времени жизни  $\tau_2$ , приведен в табл. 10.

Описанное выше, в конце гл. III, сочетание экспериментов по уменьшению  $\tau_2$  и изменению вклада узкой компоненты  $\Delta I_N$  (см. рис. 19) для различных тушителей [85] позволило заключить,

Таблица 10

## Константы скорости тушения позитрония в водных растворах

Акцептор	Концентрация, моль/л	Число непарных электронов	$K_Q$ , см <sup>3</sup> /сек	Акцептор	Концентрация, моль/л	Число непарных электронов	$K_Q$ , см <sup>3</sup> /сек
Fe <sup>3+</sup>	0,01 0,03 0,05	5	2·10 <sup>-11</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	0,005 0,01 0,015	0	1,5·10 <sup>-10</sup>
Cu <sup>2+</sup>	0,02 0,06 0,2	1	8·10 <sup>-12</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,03 0,06 0,3	0	1,5·10 <sup>-11</sup>
Ti <sup>4+</sup>	0,05 0,15 0,40	0	3,3·10 <sup>-12</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,025 0,05 0,1	0	2,7·10 <sup>-11</sup>
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0,01 0,03 0,1	0	1,2·10 <sup>-11</sup>	Fe <sup>2+</sup>	0,1 0,3 0,5	4	3,5·10 <sup>-12</sup>
Ce <sup>4+</sup>	0,03 0,1 0,3	0	2,8·10 <sup>-11</sup>	Mn <sup>2+</sup>	0,2 0,6 1,0	5	2,5·10 <sup>-12</sup>
Sn <sup>4+</sup>	0,025 0,05 0,1	0	0,9·10 <sup>-11</sup>	Ni <sup>2+</sup>	0,07 0,15 0,3	2	2,75·10 <sup>-11</sup>
Cr <sup>3+</sup> [43]		3	3,3·10 <sup>-12</sup>	Co <sup>2+</sup> [43]		3	3,3·10 <sup>-12</sup>

## Слабое взаимодействие с позитронием

U <sup>4+</sup>	0,03 0,1 0,3	2	<10 <sup>-14</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,01 1,0 1,0	0	<10 <sup>-14</sup>
Ti <sup>3+</sup>	0,05 0,15 0,40	1	<10 <sup>-14</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5 0,2 1,0	0	<10 <sup>-14</sup>
Ce <sup>3+</sup>	0,03 0,1 0,3	1	<10 <sup>-14</sup>	NaCl	0,1 0,5 1,0	0	<10 <sup>-14</sup>
Pb <sup>2+</sup>	0,25 1,0	0	<10 <sup>-14</sup>	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	0,1 0,3 0,5	0	<10 <sup>-14</sup>
Nd <sup>3+</sup> [43]		3	~10 <sup>-13</sup>				

что к числу «чистых» окислителей из перечисленных в табл. 10 ионов принадлежат  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Типичными конверторами являются парамагнитные ионы  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Такие парамагнитные ионы, как  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ , практически не оказывали никакого — ни конверсионного (несмотря на наличие непарных электронов), ни окислительного действия. Смешанное окислительно-конверсионное действие (однако с сильным преобладанием окисления) наблюдалось для  $\text{Fe}^{3+}$ .

К числу веществ, константы взаимодействия которых с атомами позитрония не превышают  $10^{-14}$  см<sup>3</sup>, относятся ионы низкой и постоянной валентности (например,  $\text{Na}^+$ ), ионы водорода (гидроксония). Изменение кислотности растворов  $\text{Fe}^{2+}$  от 5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до  $\text{pH} \simeq 2$ , а также добавки значительных количеств  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  не привели к заметному изменению константы скорости реакции с  $\text{Fe}^{2+}$ , что подтверждает пренебрежимо малую для данных условий величину константы скорости реакции позитрония с  $\text{H}^+$  и  $\text{Na}^+$ .

Результаты, полученные для  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , могут быть сопоставлены с аналогичными данными для атомов H. Для реакций позитрония с  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  константы скорости  $K_{\text{ps}}$  при комнатной температуре оказались равными  $2 \cdot 10^{-11}$  и  $3,5 \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/сек соответственно. Константы скорости  $K_{\text{H}}$  аналогичных реакций водородных атомов в водных растворах равняются:  $1,5 \times 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/сек для  $\text{Fe}^{3+}$  [216] и  $3,3 \cdot 10^{-14}$  см<sup>3</sup>/сек для  $\text{Fe}^{2+}$  [217]. Таким образом, водородоподобный атом позитрония в обоих случаях реагирует примерно в 100 раз быстрее, чем водород.

Интерпретация этого различия пока, однако, неоднозначна, ибо она в сильной степени зависит от того, определяется ли наблюдаемая скорость реакции диффузией, т. е. скоростью встреч (encounter) содержащих позитроний (водород) и акцептор клеток растворителя [218] с образованием единой клетки или вероятностью взаимодействия  $\text{Ps} + \text{Ac}$  (или  $\text{H} + \text{Ac}$ ) на одно соударение в пределах этой единой клетки (теория диффузионных факторов в жидкофазных реакциях подробно излагается в работах [219—221]). Примем диффузионную константу скорости равной наибольшей из наблюдавшихся среди перечисленных в табл. 10 тушителей:  $K_D = 1,5 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/сек ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Тогда для реакции  $\text{Ps} + \text{Fe}^{3+}$  «истинная» кинетическая константа скорости тушения  $K_q^0 = 2,3 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/сек, три остальные константы остаются без изменений. Если считать, что различие в кинетических константах взаимодействия позитрония и водорода с акцептором всецело определяется энергией активации, частота же их соударений в клетке одинакова, то отсюда для обоих акцепторов ( $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ ) получается  $E_{\text{H}} - E_{\text{Ps}} \approx 3$  ккал/моль, что может свидетельствовать о заметной роли туннельного эффекта в реакциях позитрония (см., например, [215]).

Однако если частота соударений

$$\frac{v_{\text{Ps-Ac}}}{v_{\text{H-Ac}}} = \sqrt{\frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{Ps}}}} \approx 30,$$

то это означает практическое равенство энергий активации реакции водорода и позитрония с каждым из акцепторов. В случае, когда эти энергии активации, к тому же, оказываются близки к энергии активации диффузии, температурная зависимость скоростей реакции — как приближающихся к максимальной (чисто диффузионной), так и заметно меньших — будет одинакова, и различить диффузионные и кинетические факторы становится особенно трудно.

Дополнительные трудности в интерпретации скоростей тушения позитрония в жидкой фазе могут быть связаны с наличием комплексообразования и возникновением делокализации, размазывания плотности неспаренных электронов во внешней сфере комплексов. В качестве первого подхода к этой проблеме нами [222] были сопоставлены  $\tau_2$  и  $I_2$  для перхлоратов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , где комплексообразование практически отсутствует: для сульфатов, содержащих в сернокислом растворе соизмеримые количества ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и комплексных ионов железа, и для ферро- и феррицианидов калия (константы нестойкости комплексных ионов  $10^{-35}$  и  $10^{-42}$  соответственно). Данные для сульфатов и перхлоратов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  попросту совпали с приведенными в табл. 10 для хлоридов железа. При этом, однако, было обнаружено некоторое ингибирование образования позитрония (т. е. уменьшение  $I_2$ ) анионом  $\text{ClO}_4^-$  что несколько подрывает изложенную выше аргументацию авторов [87] относительно специфического ингибирующего действия катиона  $\text{Pb}^{2+}$ . Для аниона  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$   $K_{\text{Ps}} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек}$ , т. е. тоже совпадает с величиной константы окисления позитрония ионом  $\text{Fe}^{3+}$ , тогда как  $K_{\text{H}} = 6,5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3/\text{сек}$  [223], т. е. гораздо меньше, чем для позитрония, так что здесь  $K_{\text{Ps}}/K_{\text{H}} \approx 3,1 \cdot 10^5$ . В случае диамагнитного аниона  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  не удалось обнаружить ни тушения позитрония ( $K_{\text{Ps}} \ll 10^{-14} \text{ см}^3/\text{сек}$ ), ни взаимодействия с водородным атомом ( $K_{\text{H}} \ll 10^{-17} \text{ см}^3/\text{сек}$  [224]).

Таким образом, для трехвалентного железа (выступающего в основном в качестве окислителя позитрония) константа скорости реакции с позитронием остается практически неизменной, независимо от комплексообразования, т. е. как в высоко-, так и в низкоспиновых соединениях.

С особенной яркостью роль комплексообразования в тушении позитрония проявилась при изучении действия парамагнитных добавок  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{FeCl}_2$  в водных, спиртовых и водно-спиртовых растворах [225]. Как видно из рис. 44, константа тушения позитрония в водно-пропанольных растворах добавками  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$

(0,4 M) проходит через чрезвычайно резкий минимум в области молярных долей воды 0,5 — 0,8. В этой области наблюдаемая скорость гибели позитрония практически всецело задается pick-off-аннигиляцией. В нижней части рисунка показано строение комплексов  $\text{CoCl}_2$  в различных растворителях. Эти результаты можно объяснить тем, что скорость тушения определяется концентрацией непарных электронов на хлоре (в спирту) и на кислороде (в воде). В смешанном растворителе непарные электроны также локализуются на кислороде сольватных групп, однако взаимодействие позитрония с этими группами, по-видимому, затруднено образованием межмолекулярных водородных связей в водноспиртовых смесях. Что же касается центральных парамагнитных ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , то непосредственное тушение ими позитрония, по всей видимости, всегда блокируется координационной сферой. В этом случае решающую роль будет играть не число непарных электронов самого парамагнитного иона, а степень сосредоточения и доступности этих электронов во внешней координационной сфере. Роль делокализации неспаренных электронов явствует также из опытов с добавками  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,6 M). В этой системе, как видно из рис. 45, тушение позитрония даже в пропанолe оказывается весьма слабым, поскольку носители делокализованных непарных электронов — атомы хлора координационной сферы здесь отсутствуют, а кислород спиртовых групп трудно доступен. Интересно, что параллельно тушению позитро-

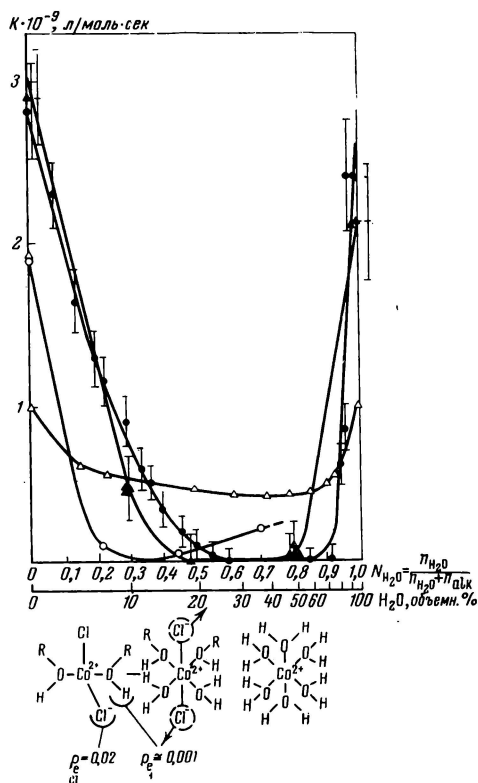


Рис. 44. Зависимость константы скорости тушения позитрония добавками безводных  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{FeCl}_2$  (0,4 M) от состава водно-пропанольного растворителя [219], а также взаимодействия радикалов 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксида (ТМОПО) и дифенилпикрилгидразида (ДФПГ) с этими добавками от состава водно-пропанольного растворителя [218].

Внизу — строение комплексов в растворителях разного состава: ● —  $\text{CoCl}_2$ —Ps (0,4 M); Δ —  $\text{CoCl}_2$  — ТМОПО (0,06 M); ○ —  $\text{CoCl}_2$  ДФПГ (0,043 M); ▲ —  $\text{FeCl}_2$  — P; (0,4 M)

низию — строение комплексов в растворителях разного состава: ● —  $\text{CoCl}_2$ —Ps (0,4 M); Δ —  $\text{CoCl}_2$  — ТМОПО (0,06 M); ○ —  $\text{CoCl}_2$  ДФПГ (0,043 M); ▲ —  $\text{FeCl}_2$  — P; (0,4 M)

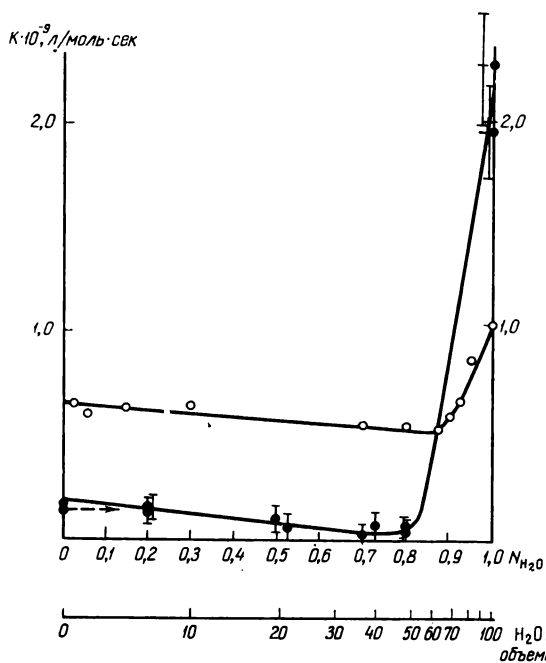
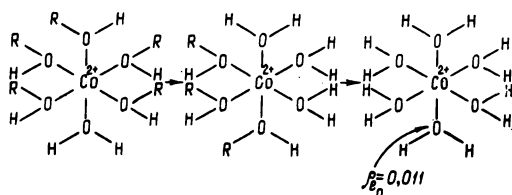


Рис. 45. Зависимость константы скорости тушения позитрония добавками  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (0,6 M), а также взаимодействия радикала ТМОПО с этими добавками от состава водно-пропанольного растворителя [219]

Внизу — строение комплексов в растворителях разного состава: ● — Ps —  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,6 M); ○ — ТМОПО —  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,06 M)



ния меняется также скорость взаимодействия свободных радикалов — и 2, 2, 6, 6-тетраметил-4-оксопиперидин-1 оксила (ТМОПО) дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) с обеими солями кобальта (см. рис. 44, 45). О скорости этого взаимодействия можно судить по уширению соответствующих линий в спектрах ЭПР [225a].

Совершенно иной оказалась картина тушения позитрония в водно-спиртовых растворах добавками окислителей, например  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{CuCl}_2$ . В этом случае скорость тушения позитрония (гораздо большая, в соответствии с данными табл. 10, по абсолютной величине) уменьшалась в зависимости от состава растворителей не более, чем в 3 раза, что может быть истолковано как влияние главным образом возрастания вязкости растворителей.

Нам остается остановиться на ряде работ по изучению температурной зависимости скорости тушения позитрония в жидкой фазе [123, 156, 204, 205].

Все эти работы были выполнены методом наблюдений временного спектра аннигиляции позитронов с определением скорости

тушения по укорачиванию времени жизни долгоживущей компоненты  $\tau_2$ .

В нашей работе с Шантаровичем (см. [156]) исследовалась температурная зависимость скорости реакций позитрония с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  в водных растворах, а также  $\text{Cu}^{2+}$  в ацетоне, глицерине, этаноле и тетрагидрофуране. Скорость реакций в широком интервале температур (например, от  $+25$  до  $\pm 150^\circ\text{C}$  для  $\text{CuCl}_2$  в глицерине, от  $-80$  до  $+60^\circ\text{C}$  для  $\text{CuCl}_2$  в этаноле и т. д.) сопоставлялась с вязкостью и электропроводностью растворов. Хорстман [123] наблюдала температурную зависимость скорости окисления (ионами  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$ ) и конверсии (ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) позитрония в водных растворах при  $25-95^\circ\text{C}$ . Кроме того, она установила отсутствие каких-либо изменений  $\tau_2$  с температурой при наличии только pick-off-аннигиляции (вода;  $1,1\text{ M CdCl}_2$ ;  $0,29\text{ M NaNO}_3$ ), что свидетельствует о постоянстве произведения  $\sigma_p v$ . Ли и Селитанс [204, 205] посвятили свои опыты тушению позитрония кислородом и NO в ацетоне, этаноле и других органических растворителях при  $-80 \div +20^\circ\text{C}$  (а также  $\text{Cr}^{3+}$  в принципе при  $-30 \div +20^\circ\text{C}$ ).

Варьирование концентраций тушителей позволило во всех случаях убедиться, что скорость тушения пропорциональна этим концентрациям и что использование зависимостей типа (72) для определения констант скорости  $K_q$  вполне законно.

Далее оказалось, что почти во всех исследованных случаях \* скорость тушения увеличивалась с ростом температуры примерно как обратная вязкость  $1/\eta$ , т. е. энергия активации тушения  $E_q$  была близка к  $E_\eta$ , определяющейся зависимостью  $\eta = \eta_0 e^{E_\eta/T}$ .

Так, например, в наших опытах [156] найдено  $E_q = 3 \div 5$  ккал/моль, в опытах Хорстман [123]  $E_q = 1,6 \div 3,7$  ккал/моль, в опытах Ли и Селитанса [204, 205]  $E_q = 1,2 \div 3,9$  ккал/моль, тогда как для температурной зависимости вязкости воды  $E_\eta = 3,4$  ккал/моль, а для использовавшихся в [204, 205] органических растворителей  $E_\eta = 1,4 \div 4,4$  ккал/моль. Подобие температурной зависимости вязкости и скорости тушения свидетельствует о том, что тушению позитрония предшествует его термализация.

Согласно основным представлениям о бимолекулярных реакциях в растворах [218—221], первой их стадий — диффузионной — является встреча (encounter) реагентов  $A$  и  $B$  в единой клетке, второй стадией — кинетической — взаимодействие  $A$  и  $B$  в

\* Говоря «почти во всех случаях», мы имеем в виду прежде всего случай  $\text{CoCl}_2$ , для которого, по данным [123], скорость тушения в воде при  $25-95^\circ\text{C}$  практически не зависит от температуры. Несколько ослаблена эта зависимость (по сравнению с окислителями) и для других изучавшихся в [123] конверторов. Учитывая, однако, отмеченную выше важную роль характера комплексобразования в этих системах в кинетике тушения, можно считать, что отдельные исключения не меняют излагаемых далее общих соображений.

результате столкновений внутри клетки. Каждая встреча включает множество столкновений. Пусть среднее их число на одну встречу равняется  $N$ . Тогда если вероятность взаимодействия на одно соударение  $w \gg 1/N$  (например,  $w$  приближается к единице), то практически каждая встреча  $A$  и  $B$  приводит к их взаимодействию, и общая скорость превращения определяется именно скоростью встреч, а константа скорости тушения  $K$  достигает своего максимального значения, равного диффузионной константе  $K$ . Если же, напротив,  $w \ll 1/N$ , то каждому взаимодействию предшествует множество встреч  $A$  и  $B$ , и скорость реакции перестает зависеть от того, какое количество клеток предварительно сменили  $A$  и  $B$ . При этом константа скорости тушения  $K$  приближается к кинетической константе  $K_K$ .

Диффузионная константа

$$K_D = 4\pi [D_A + D_B] (r_A + r_B) \left[ 1 + \frac{r_A + r_B}{\sqrt{\pi t (D_A + D_B)}} \right], \quad (73)$$

где  $D$  (см<sup>2</sup>/сек) и  $r$  (см) — коэффициенты диффузии и радиусы  $A$  и  $B$ . Второй член в скобках характеризует изменение во времени градиента концентрации молекул тушителя  $B$  вблизи молекул  $A$ , возникающих в растворе, со стремлением этого градиента к стационарному значению. В случаях тушения люминесценции возбужденных молекул или позитрония время  $t$  отсчитывается от момента возбуждения или от образования позитрония. При  $t \approx 10^{-9}$  сек этот член составляет несколько процентов, и в дальнейшем он не будет учитываться.

В рамках теории Стокса — Эйнштейна — Дебая константа  $K_D$  может быть записана в виде:

$$K_D = \frac{8RT}{3000\eta} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}, \quad (74)$$

где вязкость  $\eta$  выражена в пуазах. При  $\eta = 0,01$  и комнатной температуре  $K_D \approx 0,7 \cdot 10^{10}$  л/моль · сек  $\approx 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/сек.

Наблюдаемая константа скорости тушения  $K_q$  связана с  $K_D$  и  $K_K$  соотношением\*:

$$1/K_q = 1/K_D + 1/K_K \quad (76)$$

и при  $K_K \gg K_D (w \rightarrow 1)$   $K_q \approx K_D$ , а в случае  $K_K \ll K_D (w \ll \frac{1}{N})$   $K_q \approx K_K$ .

---

\* В случае окисления надо еще учесть скорость аннигиляции образующихся при окислении позитрония свободных позитронов (см. формулы (71) и (72)) и тогда:

$$\frac{1}{K_q} = \frac{1}{K_D K_K} \frac{\lambda_f (K_D + K_K) + K_D \cdot K_K [\text{Ac}]}{\lambda_f - \lambda_{aq}}. \quad (75)$$

Если  $\lambda_f$  заметно превышает меньшую из двух величин  $K_D [\text{Ac}]$  или  $K_K [\text{Ac}]$  то достаточно точно выполняется (76).



Т а б л и ц а 11

Сводка данных по температурной зависимости скорости тушения позитрония

Тушитель	Растворитель	Интервал температур, °C	$\frac{K_q(T)\eta(T)}{T} \cdot 10^{-8}$ , моль·сек·град	Ссылка
HgCl <sub>2</sub>	Вода (0,015—0,21 M)	25—95	1—4	[123]
HgCl <sub>2</sub>	0,05—0,5 M HCl (0,02 M)	25—95	2,7—5,7	[123]
SnCl <sub>4</sub>	Вода (0,24 M)	25—95	0,2—0,3	[123]
SbCl <sub>3</sub>	~4,3 M HCl (0,4 ÷ 0,2 M)	25—95	0,5—1	[123]
PdCl <sub>2</sub>	~4 M HCl (0,008—0,018 M)	25—95	3—13	[123]
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Вода	20—80	15—40	[156]
FeCl <sub>3</sub>	То же	10—30	5—7	[156]
UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	» »	10—70	3—5	[156]
CoCl <sub>2</sub>	» »	20—80	0,5—0,7	[156]
FeSO <sub>4</sub>	Вода	7—45	0,7—0,9	[156]
CuCl <sub>2</sub>	То же	20 ÷ 80	1,3—1,7	[156]
	Ацетон	—100 ÷ +30	3—8	[156]
	Глицерин	90 ÷ 150	5—6	[156]
	Этанол	—73 ÷ +60	3—9	[156]
	Тетрагидрофуран	—70 ÷ +20	2—5	[156]
O <sub>2</sub>	Ацетон	—80 ÷ +20	7—20	[204, 205]
NO	Этанол	—80 ÷ +20	20—60	[204, 205]
Cr <sup>3+</sup>	Пиридин	—30 ÷ +20	2	[204, 205]

Диффузионная область тушения позитрония ( $K_q \approx K_D$ ) отвечает постоянству величины,  $K_q(T)\eta(T)/T$  при численном ее значении  $\sim 2 \cdot 10^5$  лнз/моль·сек·град  $\approx 3 \cdot 10^{-16}$  г/см·сек·град.

Как видно из табл. 11, постоянство  $K_q(T)\eta(T)/T$  действительно выполняется для тушителей, изучавшихся в перечисленных выше работах, в пределах примерно половины порядка величины.

Бросается, однако, в глаза сильный (во много десятков раз) разброс абсолютных значений констант скорости тушения позитрония различными тушителями, затрудняющий единую диффузионную трактовку их действия. Для наиболее эффективных тушителей вроде NO и Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> из  $K_D = (1 \div 1,5) \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/сек следует

$$(D_{Ps} + D_{Ac}) = 10^{-11} / (r_{Ps} + r_{Ac}) \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек},$$

что значительно превышает ожидаемую из уравнения Стокса — Эйнштейна величину

$$D_{Ps} = kT/6\pi\eta r \approx 2 \cdot 10^{-13}/r_{Ps} \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Нет, конечно, никаких оснований относить такие большие коэффициенты диффузии за счет акцепторов — NO и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; естественнее считать, что они обусловлены относительно высокой подвижностью позитрония. Но тогда значительное уменьшение констант скорости тушения по сравнению с  $(K_q)_{\text{max}} = K_D$  предполагает переход в смешанную диффузионно-кинетическую область, связанный с уменьшением вероятности тушения при соударении позитрония и тушителя в клетке растворителя. Между тем, температурная зависимость типа  $K_q(T) \sim T/\eta(T)$  сохраняется и для относительно слабых тушителей. Одним из вариантов объяснения этого факта является уже упоминавшееся предположение о близости истинной «кинетической» энергии активации тушения ( $E_K$ ) и энергии активации диффузии ( $E_\eta$ ).

Сильная, зачастую решающая роль диффузионных факторов в кинетике тушения позитрония в растворах несомненно повышает трудности и снижает ценность исследований этого процесса для химии позитрония по сравнению с аналогичными исследованиями в газах. Однако, если удастся получить истинные значения кинетических констант тушения позитрония  $K_K$ , это могло бы открыть уникальные возможности изучения механизма взаимодействий при соударениях в клетках растворителей. В монографии Норса [221] указывается, например, что константа  $K_K$  должна быть прямо пропорциональна вязкости растворителей, но эта пропорциональность экранируется экспоненциальными множителями типа  $e^{-E_K/T}$ . Туннельное взаимодействие позитрония с акцептором внутри клетки было бы свободно от подобных осложнений. Одним из путей определения  $K_K$  может явиться прецизионная экстраполяция линейной зависимости  $1/K_q = 1/K_K + 1/K_D$  в область столь малых вязкостей, где даже для сильных тушителей  $K_D \gg K_K$ . Желательно также исследовать, как меняется скорость тушения при переходе от жидких к твердым растворителям и сопоставить это изменение с коэффициентами диффузии тушителей выше и ниже точки плавления.

Представляется, наконец, необходимым тщательное исследование температурной зависимости скорости тушения в растворах для наиболее слабых тушителей позитрония — удастся ли перейти в кинетическую область? Пока же приходится констатировать, что проблема механизма тушения позитрония в конденсированной фазе еще далека от решения\*.

\* В самое последнее время в Институте химической физики АН СССР было предпринято подробное исследование, ставящее своей целью разграничение роли диффузионных и кинетических факторов при тушении позитрония сво-

В заключение этой главы остановимся на интересном специфическом явлении полного подавления тушения позитрония в гетерогенных системах. Первый пример такого рода был исследован недавно Пуленом и Амброзио [226].

Изучая временной спектр аннигиляции позитронов в мелкодисперсных пористых окислах с богато развитой поверхностью ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ), авторы [226] обнаружили, что по мере роста отношения поверхности к объему роль pick-off-аннигиляции уменьшается, а вклад наиболее долгоживущей компоненты возрастает. Так, например, в  $\text{SiO}_2$  с удельной поверхностью  $50 \text{ м}^2/\text{г}$  вклад pick-off-аннигиляции в гибель атомов орто-позитрония составляет 88%, а при удельной поверхности  $380 \text{ м}^2/\text{г}$  — лишь 22%, остальные 78% атомов орто-позитрония погибают при этом со временем жизни, уникально большим для конденсированной фазы — оно практически равняется  $\tau_i^0 = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ сек}$ , что отвечает полному отсутствию всякого тушения. По всей видимости, полученные в [226] результаты можно объяснить тем, что рождающиеся на поверхности атомы триплетного позитрония, обладая энергией до нескольких электроновольт, с большой вероятностью выходят в объем и затем испытывают многократное отражение от поверхностей (альбедо), погибая, в конечном счете, в объеме пор, на лету, за счет собственной аннигиляции. В самом деле, даже для водородных атомов вероятность прилипания при ударе о поверхность  $\text{SiO}_2$  весьма мала ( $10^{-4}$  —  $10^{-5}$  при комнатной температуре по данным [226а, 226б]), для более легких атомов позитрония эта вероятность должна быть еще меньше.

Возможность сохранения позитрония в гетерогенных системах заслуживает самого пристального исследования. Она может быть, например, использована для поисков триплетного позитрония в  $2S$ -состоянии. Роль гетерогенных факторов может оказаться существенной и для объяснения отмеченных выше в гл. VI (см. стр. 95) аномалий вероятности  $3\gamma$ -аннигиляции и характеристик магнитного тушения в галогенидах и окислах щелочных и щелочноземельных металлов.

---

бодными радикалами (ДФПГ и ТМОПО). В этой работе [225б] температурная зависимость тушения позитрония изучалась в широком интервале температур и в различных растворителях: в октаноле от  $-12$  до  $+130^\circ \text{C}$ , в диэтиловом эфире от  $-99$  до  $+25^\circ \text{C}$ , в смесях циклогексанолацетон и вода — глицерин при комнатной температуре. Сопоставление зависимости обратной константы скорости тушения от вязкости, увеличиваемой двумя способами — при постоянной температуре и варьируемом составе растворителя или путем уменьшения температуры при неизменном составе растворителя — позволяет оценить даже весьма малую истинную («кинетическую») энергию активации тушения ( $E \approx 1-1,3 \text{ ккал/моль}$ ) на фоне энергии активации диффузии. Подобный метод может, конечно, найти применение не только для исследования тушения позитрония, но и вообще в кинетике реакций в растворах.

## Глава VIII

### АННИГИЛЯЦИЯ ПОЗИТРОНОВ В КВАЗИСВОБОДНЫХ СОУДАРЕНИЯХ С ЭЛЕКТРОНАМИ И УГЛОВАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ АННИГИЛЯЦИОННЫХ $\gamma$ -КВАНТОВ

В предыдущих главах мы уже рассмотрели как основы метода наблюдения угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов (гл. III), так и примеры его применений в физической химии позитрония — для изучения процессов ингибирования и тушения (гл. V—VII). Наиболее широко корреляционный метод используется, однако, для изучения аннигиляции позитронов в конденсированной фазе (в основном в твердых телах) в квазисвободных соударениях с электронами с целью получения информации об импульсном распределении валентных электронов и электронов проводимости\*.

Круг подобных задач корреляционных измерений специфичен, скорее, для физики твердого тела, нежели для основного предмета нашего изложения — физической химии. Кроме того, достаточно подробный анализ ранних работ по угловой корреляции дан в обзорах [5, 6, 10], а многие результаты последних лет обсуждены в ряде докладов на Детройтской конференции 1965 г. [173, 228, 229].

Поэтому данная глава является весьма краткой, и мы отсылаем читателей, интересующихся обсуждаемой здесь проблемой, к обзорам и оригинальным статьям, перечисляемым в списке литературы\*\*.

Основными объектами позитронных корреляционных исследо-

---

\* Влияние движения электронов на кинетические характеристики аннигиляции проявляется и в уширении линии 2  $\gamma$ -аннигиляции ( $0,51\text{ мэв}$ ), зарегистрированном еще в 1949 г. в чрезвычайно прецизионных опытах Дю Монда и др. [227]. Однако наблюдения угловой корреляции гораздо чувствительнее и проще осуществимы, не уступая вместе с тем, прецизионной спектроскопии — квантов в полноте информации. История ранних работ по наблюдению угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов довольно подробно освещена в докладе Стюарта на конференции в Детройте [228].

\*\* В самое последнее время появился весьма компетентный обзор Седова [229а], посвященный аннигиляции позитронов в металлах.

ваний импульсного распределения электронов явились металлы и некоторые ионные кристаллы (типа NaCl), наибольший вклад в эту область был внесен Стюартом (см., например [81, 230]), а на раннем этапе — и де Бенедетти (см., например, [79, 79a]) с их сотрудниками.

Общая картина аннигиляции медленных позитронов, которая проявляется в корреляционных кривых, такова. В металлах или ковалентных кристаллах замедленные (в металлах — вплоть до термализации [231])\* позитроны движутся между положительно заряженными атомными остовами, внутрь которых позитронам мешает проникнуть кулоновское отталкивание. Аннигиляция позитронов происходит при этом, главным образом, на электронах проводимости металлов и на валентных электронах, волновые функции которых в значительной степени простираются за пределы остовов. В ионных кристаллах позитроны локализуются, в основном, близ анионов и аннигилируют с их валентными электронами — природа катиона мало влияет на вид корреляционных кривых.

Общее приближение в расчетах импульсного распределения электронов из корреляционных кривых по формулам типа (32) состоит в том, что вероятность аннигиляции принимается не зависящей от импульса электрона. Близость полученных распределений для ряда металлов к фермиевским свидетельствует в пользу законности такого приближения. Более существенным ограничением ценности позитронных методов изучения электронных характеристик могло бы оказаться искажение волновых функций электронов вблизи позитрона вследствие кулоновского притяжения, влияющее в какой-то степени и на измеряемое импульсное распределение электронов, и на время жизни позитронов.

Однако проведенный Зучелли и Хикмэном [232] подробный анализ влияния таких поляризационных эффектов, а также электронно-электронных корреляций на вид корреляционных кривых в металлах показал, что все основные выводы экспериментальных работ, к описанию которых мы сейчас переходим, остаются в силе. Более того, учет названных обстоятельств даже улучшает согласие корреляционных кривых для щелочных металлов с фермиевским импульсным распределением электронов, объясняя некоторое размытие границы наблюдаемого распределения вблизи  $p = p_{\max}$ .

---

\* Как показано в недавней работе группы Стюарта [231a] на примерах щелочных металлов и кальция, даже в металлах термализация позитронов осуществляется не всегда, но лишь при достаточно высоких температурах. При  $kT = 0,015 \div 0,003$  эв время термализации сравнивается со временем аннигиляции, и это обстоятельство накладывает ограничение на возможности позитронных исследований импульсного распределения электронов в области малых энергий, в частности, исследований влияния сверхпроводимости на форму этого распределения.

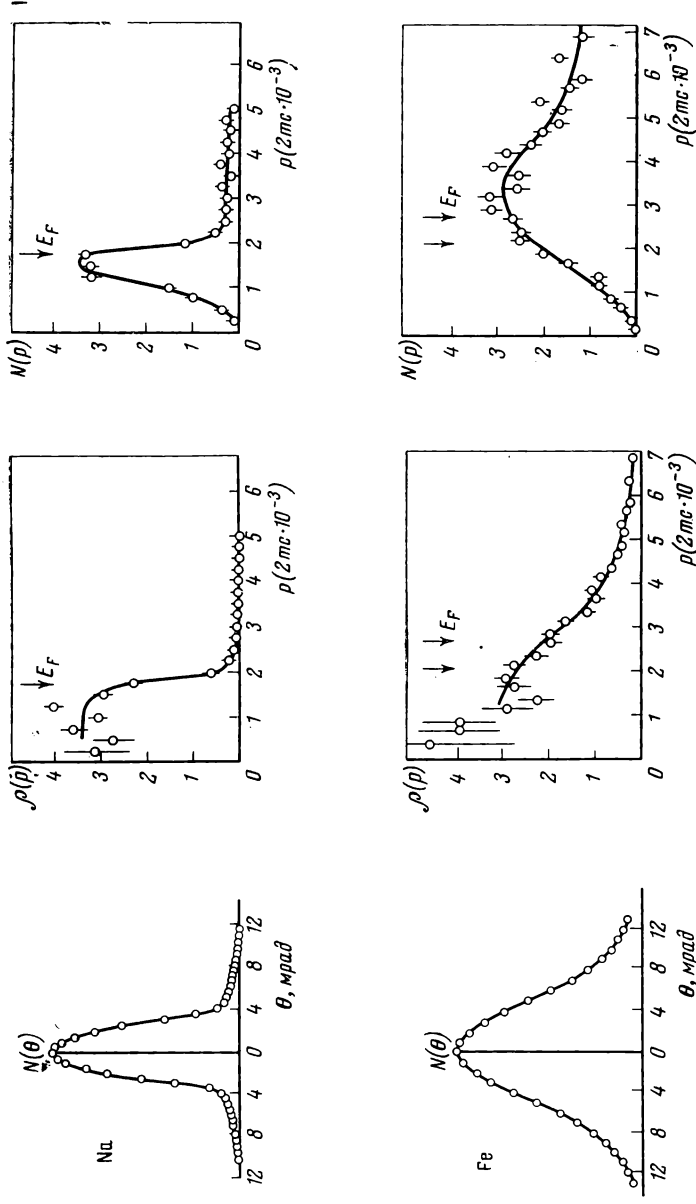




Рис. 46. Кривые: угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов для Na (вверху) и Fe (внизу), по данным Стюарта [230], ( $\rho(p)$  — функции плотности импульсного распределения и  $N(p) = 4\pi p^2 \rho(p)$  (в относительных единицах) импульсного распределения

Изучение корреляционных кривых для металлов и некоторых неметаллических элементов позволило четко продемонстрировать наличие двух разновидностей импульсного распределения электронов. Для металлов основных групп периодической системы наблюдались характерные параболические корреляционные кривые, отвечающие фермиевскому распределению импульсов, с довольно резким спадом при  $p = p_{\max}$ , для переходных металлов и неметаллов — корреляционные кривые гауссовской (колоколообразной) формы, которым соответствует наличие наряду с фермиевской областью еще и сильно выраженного хвоста распределения в области больших импульсов  $p > p_{\max}$ .

Оба названных типа корреляционных кривых иллюстрируются на рис. 46 взятыми из работы Стюарта [230] примерами — Na и Fe. Справа на этом рисунке даны рассчитанные на этих корреляционных кривых функции плотности импульсного распределения  $\rho(p)$  и самого импульсного распределения  $N(p) = 4\pi p^2 \cdot \rho(p)$ . Стрелками обозначены расчетные положения максимальной ферми-энергии (границы ферми-сферы импульсов) в расчете на один свободный электрон в атоме натрия, на 0,5 (левая стрелка) или 1 (правая стрелка) свободный электрон в атоме железа.

Сводная таблица с указанием элементов, дающих распределения одного и другого описанных выше типов, приведена на рис. 47.

H										He
Li	Be	B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	
Aq	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra	*Ac								

Рис. 47. Сводка данных о виде полученных из наблюдений угловой корреляции функций импульсного распределения (в основном по данным [80])  — элементы, для которых получено распределение фермиевского типа;  — элементы, для которых получено распределение с «хвостом» в области  $p > p_{\max}$

Для интерпретации происхождения «хвостов» импульсного распределения типа изображенного для железа на рис. 46 выдвигалось два основных предположения: о возникновении компонент волновых функций электронов и позитронов с большими импульсами за счет взаимодействия с кристаллическим полем (т. е. высокой нулевой энергии) и о наличии определенного вклада аннигиляции позитронов на электронах внутренних оболочек. Первое из указанных предположений подробно анализировалось де Бенедетти и др. [79, 79a] и Ферреллом [6], объяснявшими уширение импульсного распределения центров тяжести аннигилирующих пар (рост  $\Delta p$ ) путем введения недоступного для позитронов, запрещенного объема (уменьшение размера области аннигиляции  $\Delta X$ ). Доля этого запрещенного объема, определяемая из отношения площадей под надфермиевской (гауссовской) и фермиевской (параболической) областями корреляционных кривых оказалась равной 0,1—0,3 для металлов основных групп периодической системы и доходила до 0,75 для переходных металлов. Во всех случаях рассчитанная величина запрещенного объема сильно превосходила собственные объемы ионов, но обнаружить какую-либо четкую корреляцию между этими двумя характеристиками так и не удалось. Прямым подтверждением другого предположения (Берко и Хирфорд [51]), что область больших углов в корреляционных кривых связана с аннигиляцией позитронов на  $d$ -электронах элементов вставных декад, явились исследования аннигиляции позитронов в ферромагнетиках, поляризуемых внешними магнитными полями. Исследования эти основаны на частичной поляризации позитронов, испускаемых при  $\beta^+$ -распаде, по направлению их движения (см. гл. I) — поляризации, в основном сохраняющейся и в ходе замедления позитронов.

При наложении на ферромагнетики внешнего магнитного поля, параллельного направлению пучка позитронов, возникает преимущественная ориентация спинов непарных электронов, например  $3d$ -электронов в металлах группы железа, навстречу этому направлению, т. е. навстречу спинам позитронов. Напротив, если магнитное поле противоположно направлению пучка позитронов, то спины электронов преимущественно параллельны пучку, а стало быть, и спинам позитронов. В первом случае возрастает вклад синглетных взаимодействий позитронов с  $3d$ -электронами, непосредственно регистрируемых в кривых угловой корреляции ( $2\gamma$ -аннигиляция), во втором случае — вклад триплетных таких взаимодействий (что приводит, однако, лишь к едва заметному уменьшению вероятности  $2\gamma$ -аннигиляции, поскольку  $\sigma_{3\gamma} \ll \sigma_{2\gamma}$ ).

На опыте сравниваются кривые угловой корреляции для магнитного поля, направленного по пучку позитронов (скорость счета совпадений  $\gamma$ -квантов  $N_+(\theta)$ ) и против пучка ( $N_-(\theta)$ ), где  $\theta$  —



отклонение угла разлета квантов от  $180^\circ$ ), и определяется отношение:

$$p(\theta) = \frac{N_{\uparrow}(\theta) - N_{\downarrow}(\theta)}{N_{\uparrow}(\theta) + N_{\downarrow}(\theta)}. \quad (77)$$

Опыты были проведены главным образом для железа и никеля, в полях до 13—15 кэ (см. [233—239, 239a]). Проверочные эксперименты с немагнитными материалами (медь, полиэтилен и др.) дали равенство  $N_{\uparrow}(\theta)$  и  $N_{\downarrow}(\theta)$  в пределах точности измерений, т. е.  $p(\theta) = 0$ . Для ферромагнетиков же в магнитных полях всеми авторами были отмечены значительные отклонения  $p(\theta)$  от нуля при больших углах  $\theta > \theta_F$ , которые соответствуют импульсам электронов, превышающим границу ферми-сферы. В этой области основной вклад в кривые угловой корреляции дают поляризованные  $3d$ -электроны. Что же касается значений  $p(\theta)$  в области малых углов (импульсы электронов — в пределах ферми-сферы), то здесь возникла некоторая дискуссия относительно самых экспериментальных данных и их интерпретации.

Мийнарденс и Хамбро [236] отметили наличие отрицательных  $p(\theta)$  при малых  $\theta$  и истолковали этот результат как вклад  $4s$ -электронов проводимости, поляризуемых противоположно  $3d$ -электронам, т. е. с ориентацией спинов по направлению магнитного поля. Берко и Цуккермен [237] указали, что в силу практической неизменности полной вероятности  $2\gamma$ -аннигиляции «переполусовка» знака  $p(\theta)$  в принципе возможна и при поляризации лишь  $3d$ -электронов; вместе с тем, они согласились с упомянутой интерпретацией конкретных результатов работы [236], но уже основываясь на том, что изменение знака  $p(\theta)$  для железа происходит как раз около «фермиевского угла»  $\theta = \theta_F$ . Для никеля область отрицательных значений  $p(\theta)$  выражена, по данным [237], менее резко, чем для железа, при  $\theta = 0^\circ$  значение  $p(\theta) = p(0)$  лежит в положительной области, но нижний предел ошибок заходит за нуль.

Седов [238] сообщил, что в области малых углов ( $\theta < \theta_F$ ), в том числе и для  $\theta = 0^\circ$ , им наблюдались для никеля четкие отрицательные значения  $p(\theta)$  и указал, что из отрицательности  $p(\theta)$  должен однозначно следовать вывод о поляризации  $4s$ -электронов в направлении, противоположном  $3d$ -электронам (т. е. спины  $4s$ -электронов — по полю).

В последующей работе Михалисина и Паркса [239] с монокристаллом никеля, ориентированным по направлению (111), были получены для отклонений угла разлета квантов в обе стороны от  $180^\circ$  результаты, показанные на рис. 48. Для  $\theta = 0^\circ$  значение  $p(\theta)$  оказалось, как и в [237], слабо положительным. Тем не менее, и эти авторы делают вывод о противоположной  $3d$ -электронам поляризации  $4s$ -электронов, которые, по их мнению, ответственны за наличие поляризационного эффекта в первой брил-

люэновской зоне ( $\theta \leq 6$  мрад). «Переполюсовку»  $p(\theta)$  вблизи  $\theta = 4$  мрад они связывают с постоянством полной вероятности  $2\gamma$ -аннигиляции, минимум  $p(\theta)$  при  $\theta = 8$  мрад и максимум при  $\theta = 17$  мрад — с характеристиками брюллюэновской зоны для  $3d$ -электронов (целиком заполняемой лишь для  $d_{\uparrow}$ - но не  $d_{\downarrow}$ -электронов), спад  $p(\theta)$  при  $\theta > 17$  мрад — с участием в аннигиляции электронов ниже расположенных, заполненных  $d$ -полос\*.

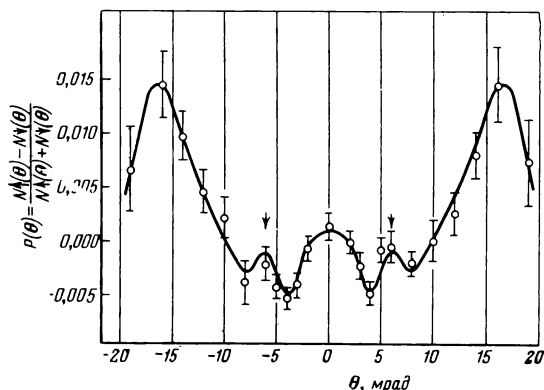


Рис. 48. Зависимость  $P(\theta) = \frac{N_{\uparrow}(\theta) - N_{\downarrow}(\theta)}{N_{\uparrow}(\theta) + N_{\downarrow}(\theta)}$  от угла  $\theta$  (отклонение разлета двух  $\gamma$ -квантов от  $180^\circ$ ) для монокристалла никеля, ориентированного в направлении (111) [239]

Стрелками отмечены углы, отвечающие границе первой зоны Бреллюэна в указанном направлении

Оставляя в стороне вопрос о надежности подобных количественных выводов, надо вновь подчеркнуть безусловную ценность описанных опытов с ферромагнетиками как для обнаружения поляризации  $s$ -электронов проводимости, так и для общего истолкования природы разных участков корреляционных кривых\*\*.

Идентификация области малых углов этих кривых, как обусловленной аннигиляцией позитронов с электронами проводи-

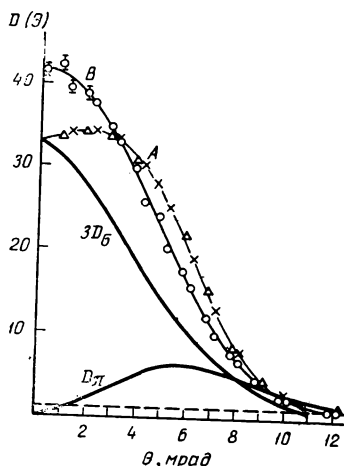
\* Продолжая опыты с монокристаллами никеля, авторы [239] исследовали зависимость  $p(\theta)$  также и относительно ориентации в направлении (100). При этом обнаружена анизотропия поляризации спинов в ферромагнитных кристаллах, однако вновь поставлен под сомнение отрицательный вклад  $4$   $s$ -электронов в поляризацию, поскольку изменение  $p(\theta)$  в области от 0 до 4 мрад оказалось значительно слабее, чем для направления (111) [239a].

\*\* В недавней работе Густафсона и Барнеса [240] на примере калия наблюдался другой эффект действия магнитного поля на корреляционные кривые квазисвободной аннигиляции, уже не связанный с ферромагнетизмом. Основное электронное состояние калия может описываться по Оверхаузеру [241], как волна спиновой плотности, волновой вектор которой стремится к выстраиванию вдоль направления поля. В результате изотропная ферми-сфера импульсов должна преобразоваться в магнитном поле в вытянутый эллипсоид,

мости, а области больших углов, как связанной с электронами ионных остовов, подтверждается и несколькими экспериментальными работами, в которых изучался характер изменений корреляционных кривых при переходе от твердых металлов к жидким (ртуть [242, 243], галлий [243, 244], натрий и олово [243]. Вид кривых в области больших углов (вклад электронов ионного остова) при плавлении не изменялся, но для жидких металлов

Рис. 49. Корреляционные кривые для графита [245]

А — кривая для графита, гексагональные плоскости которого расположены в плоскостях  $XOY$ ; В — кривые для изотропного поликристаллического образца. Кривые  $3D_{\sigma}$  и  $D_{\pi}'$  — расчетные, полученные с помощью слейтеровских атомных волновых функций для ( $n = 2$ ) электронов атома углерода. Пунктирная прямая — фоновый счет



характерно было заметное уменьшение резкости перехода от параболической части корреляционных кривых к их гауссовским «хвостам». Причиной этого является более сильное размытие импульсного распределения электронов проводимости вблизи границы ферми-сферы в жидких металлах — следствие нарушения волновых функций и уширения электронных уровней энергии за счет разупорядоченности жидкостей. Относительная величина области размытия оказалась близка к  $\Delta p/p_{\max} \approx 0,20$  для жидкой ртути.

Задаваясь размытием  $N(p)$  вблизи границы ферми-сферы вида:  $\exp \left\{ -\frac{1}{2} (\Delta k)^2 l^2 \right\}$ , где  $k$  — волновой вектор, отвечающий  $Z$ -й составляющей импульса, а  $l$  — свободный пробег электронов проводимости Стюарт и др. [243] получили оценки  $l$  для перечисленных выше четырех металлов. Для натрия, олова и ртути найденные значения  $l$  оказались в согласии с определенными из опытов по электропроводности, для галлия вместо  $l \approx 17 \text{ \AA}$  анализ

главная ось которого ориентируется по направлению поля. В соответствии со сказанным на опыте было обнаружено, что вклад совпадений при  $\theta = 0^\circ$  при наложении поля по оси  $OX$  корреляционной установки (типа изображенной на рис. 16) был на  $2,3 \pm 0,8\%$  сильнее, чем для поля по оси  $OZ$  (в последнем случае должна возрастать относительная роль электронов с энергией, превышающей граничную для изотропной ферми-сферы).

корреляционных кривых дал  $l = 1 \div 4 \text{ \AA}$  [243] и  $l = 6 \text{ \AA}$  [244]. Одной из возможных причин такого расхождения авторы [243, 244] считают образование попарных ассоциаций атомов галлия.

Специфический интерес представляет изучение кривых угловой корреляции для анизотропных материалов. Первым примером такого изучения явились эксперименты Берко и др. [245] с ориентированным графитом. Приведенная на рис. 49 кривая  $A(\theta)$  получена при расположении гексагональных плоскостей (со связями ароматического типа между углеродными атомами) в плоскости  $XOY$ , кривая  $B(\theta)$  для поликристаллического изотропного образца.

На этом же рисунке приведены теоретические кривые  $3D_\sigma$  и  $D_\pi$ , характеризующие ожидаемый вид корреляционных кривых при аннигиляции позитронов с тремя электронами  $sp^2(2s \text{ и } 2p)$ , образующими  $\sigma$ -связи и одним ( $p_z$ ) электроном, образующим  $\pi$ -связь. Эти кривые рассчитаны с использованием атомных волновых функций по Слейтеру. Учитывая возможные искажения вида электронных волновых функций из-за преимущественной локализации позитрона между гексагональными плоскостями графита, согласие между  $A(\theta)$  и  $3D_\sigma(\theta) + D_\pi(\theta)$  следует считать вполне удовлетворительным.

Напомним, что первый расчет характерного времени жизни позитронов и углового распределения аннигиляционных  $\gamma$ -квантов для молекулярной системы, т. е. на основе уже не атомных, а молекулярных электронных орбит, был выполнен Чжан Ли для водорода [45, 45a]. В более сложном примере графита рассмотрение волновых функций электронов, образующих двухэлектронные ковалентные связи разного типа,

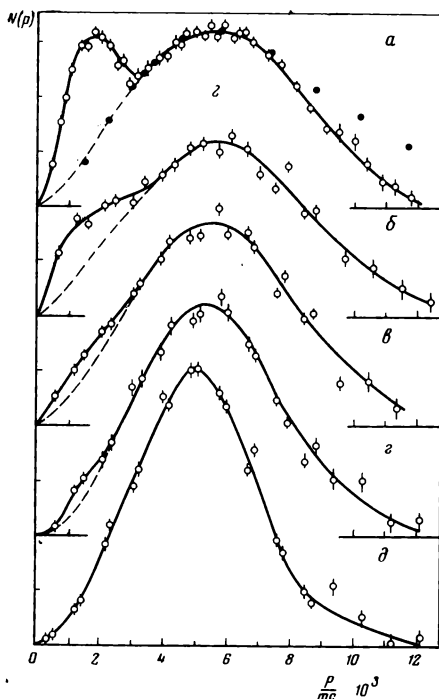


Рис. 50. Импульсное распределение  $N(p) = 4\pi p^2 \rho(p)$  центров тяжести аннигилирующих электронно-позитронных пар по данным [246]

$a$  — гексан;  $б$  — фторгексан;  $в$  — хлоргексан;  $г$  — бромгексан,  $д$  — йодгексан. Области малых и больших импульсов для гексана отмечены цифрами 1 и 2 соответственно, черные точки рядом с кривой в области 2 расчетные, по Коулсону — Данкенсону [247], при нормализации в максимуме

позволило, как мы видим, истолковать вид корреляционных кривых для ориентированного и изотропного образцов и дать довольно четкое разграничение вклад  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов. Было бы чрезвычайно заманчиво расширить круг экспериментов типа, проведенных с графитом, направив их на изучение характера и направленности связей в ароматических и подобных ароматическим (в том числе, гетероатомных) системах, в полимерных молекулах с цепями сопряжения или с большим числом непарных электронов (магнитно упорядочиваемых при низких температурах) и т. п.

Сопоставление корреляционных кривых с распределением электронной плотности в молекулах было проведено также для ряда органических жидкостей [246, 247], а кроме того, для гидрида лития [248].

Керр и др. [246] исследовали корреляционные кривые для гексана, бензола и их галогензамещенных. Полученные ими функции импульсного распределения  $N(p)$  пар электрон — позитрон в гексане и его производных  $C_6H_{11}Hal$  ( $Hal = F, Cl, Br, J$ ) показаны на рис. 50. Вклад  $N(p)$  в области малых импульсов ( $p \lesssim 4 \cdot 10^{-3} \text{ мс}$ ) обусловлен аннигиляцией пара-позитрония, о чем говорит соответствие доли узкой компоненты ( $I_N$ ), независимо определенному выходу долгоживущей компоненты временно́го спектра аннигиляции:  $I_N \approx \frac{1}{3} I_2$ .

Вид широкой компоненты  $N(p)$  для гексана оказался в удовлетворительном согласии с расчетами импульсного распределения электронов с  $n = 2$  в молекулах углеводородов по Коулсону — Данкенсону [247] (черные точки рядом с кривой для гексана; нормализация — по высоте максимума  $N(p)$ ).

Корреляционные кривые для ионных кристаллов типа  $Me - Hal$  ( $Me$  — щелочной металл) обычно толковались на основе параметров электронного распределения в свободном анионе (см. [6, 10]). Вид этих кривых характеризуется примерно линейным спадом  $N(\theta)$  в области малых углов (соответствующим зависимости  $\rho(p) \propto 1/p$ ), с переходом в довольно протяженное плато при  $\theta \gtrsim 7 \div 10 \text{ мрад}$  (причем на этом плато  $N(\theta) \approx (0,03 \div \div 0,06) N(0)$ ).

Экстраполяция начальных линейных участков  $N(\theta)$  к  $N(\theta) = 0$ , т. е. представление областей под корреляционными кривыми треугольниками, показывает, что величина отсекаемого при этом по оси абсцисс «максимального» угла  $\theta_{\max}$  не зависит от природы катиона и уменьшается с возрастанием размеров аниона, например от фтора к йоду.

В связи с этим и здесь возникали качественные представления в духе упоминавшейся выше картины запрещенного объема для аннигиляции позитронов в металлах — импульсное распределение сужается и  $\Delta\rho$  падает по мере увеличения размера области

аннигиляции  $\Delta x$ . Однако расчеты Феррелла [6], основанные на предположении о том, что максимум волновой функции позитрона достигается как раз на расстоянии ионного радиуса  $r_i$  от ядра аниона (в пренебрежении возмущения позитроном электронных оболочек), не дали согласия с экспериментом ни в форме корреляционных кривых, ни в оценках изменения времени жизни позитронов ( $\tau$ ) в ряду анионов  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  (в указанном приближении следовало бы ожидать пропорциональности  $\tau \propto r_i^3$ , например,  $\tau_{I^-} \approx 4,5 \tau_{F^-}$ ).

В работе [52] была исследована возможность описания характеристик аннигиляции позитронов в кристаллах типа  $Me - NaI$  (включая и гидриды щелочных металлов), исходя из свойств основного и возбужденного состояний системы  $e^+ A^-$  ( $A^-$  — анион  $NaI^-$  или  $H^-$ ). Расчет спектра состояний гидрида позитрония  $e^+ H^-$ , рассматриваемого в [52] по методу Хартри — Фока как атом типа лития, имеющий два электрона и один позитрон, дал удовлетворительное согласие с найденной на опыте Стюартом и Марчем [249] формой корреляционной кривой для  $LiH$ .

Однако в дальнейшем Брандт и др. [248], отметив, что размер возбужденных состояний системы  $e^+ H^-$  слишком велик для ее размещения в решетке гидрида лития, получили согласующийся с экспериментом [249] вид корреляционной кривой на основании расчета распределения электронной плотности в молекуле  $LiH$  по методу молекулярных орбит.

Цитирувавшаяся выше работа [245] с ориентированным графитом важна не только как яркий пример влияния межатомных связей на корреляционные кривые, но и как начало большого цикла исследований анизотропии импульсного распределения электронов в различных монокристаллах, в особенности формы поверхностей Ферми для электронов в металлах.

Экспериментальному изучению подверглись монокристаллы металлов — бериллия [250, 251], магния [251], алюминия и меди [252], иттрия [253, 254], кадмия [255], гольмия и эрбия [253], висмута [256, 256а, 257], а также кремния [258—260] и германия [258, 260].

Сравнение вида корреляционных кривых при различных углах ориентации кристаллических осей относительно оси  $Z$  позволило прежде всего еще одним способом подтвердить, что электроны проводимости ответственны за области малых углов, а внутренние ( $d$ - и  $f$ -электроны) ионных остовов — за области больших углов в корреляционных кривых («хвосты») импульсного распределения. В работах [252, 261] был намечен общий подход к изучению формы поверхностей Ферми для электронов в металлах. При этом Берко и Пласскетт [252] развили методы расчета угловых корреляций, основанные на представлении волновой функции позитрона в приближении Вигнера — Зейтца (потенциал образуется положительным ионом и равномерно распреде-

ленными по объему атома валентными электронами), волновых функций электронов остова — по Хартри — Фоку, волновых функций электронов проводимости — в виде плоской волны. Таким образом, авторы [252] учли возмущение, вносимое самим позитроном в исследуемые характеристики электронов \*.

Последующие опыты продемонстрировали существенные отклонения этой формы от сферической (особенно наглядно в этом отношении пример иттрия), в частности, наличие даже для близких к сферическим ферми-поверхностей искажений, возникающих при их приближении к граням энергетических зон (например, первой зоны Бриллюэна). Эксперименты с полупроводниками (кремнием и германием) показали, что и здесь характер импульсного распределения электронов и его анизотропия могут с успехом описываться в рамках простой модели свободных электронов — как для металлов. Хорошей тому иллюстрацией может служить сопоставление полученных Эркином и Мак Гервеем [260] корреляционных кривых для кремния и углерода (при ориентации осей (100), (110) и (111) вдоль оси  $Z$ ) с подобными кривыми, рассчитанными из параметров энергетической зоны (так называемой зоны Джонса) додекаэдрической формы, характерной для алмаза, кремния и германия.

Среди других примеров, иллюстрирующих плодотворность применения данных об угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов в физике твердого тела и, в частности, в металлоскопии, надо упомянуть о работах Дехтяра и Михаленкова с сотр. [263, 263а, 263б], обнаруживших изменение импульсного распределения электронов в металлах (Ni) и сплавах (FeNi, CoNi) при их пластической деформации.

Этими же авторами корреляционный метод был впервые применен к исследованию ферми-энергий электронов в сплавах (Ni<sub>3</sub>Mn, Cu<sub>3</sub>Au, CuAu) — в зависимости от их упорядочения [264]. Остроумное развитие японскими физиками корреляционного метода для монокристаллов меди [264а] и сплава Cu<sub>89,4</sub> Al<sub>10,6</sub> [264б] — в условиях, когда исследовавшиеся кристаллы предварительно активировались захватом нейтронов и сами служили мощными (1—2 кюри) позитронными источниками, позволили получить первую прямую информацию о форме поверхностей Ферми для электронов в сплаве.

Среди интересных задач будущих опытов хотелось бы особо отметить изучение перераспределения вклада  $s$ - и  $d$ -электронов в корреляционные кривые при воздействии высоких давлений на переходные металлы.

Выше упоминалось и о таком следствии экспериментов по угловой корреляции, как обнаружение изменений эффективной

---

\* Среди недавних примеров, подтверждающих эффективность приближения Берко—Пласкетта [252], упомянем хорошее согласие экспериментальной и расчетной корреляционной кривой для твердого аргона [262].

массы позитрона [177—179]. Таким образом, позитронные методы позволяют успешно решать ряд типичных для физики твердого тела задач изучения электронных состояний в твердых телах (описываемых, например, в [265]). Подробное изложение полученных результатов выходит, однако, за рамки наших задач.

В качестве заключающего эту главу примера возможных применений метода угловой корреляции, предложенного в литературе, но еще не опробованного на опыте, назовем его использование в диагностике плазмы для определения ее электронной температуры.

Впервые возможность такого использования корреляционного метода была отмечена нами в 1958 г. [266]. Подробный анализ перспектив позитронной диагностики водородной плазмы, включающий расчеты времени термализации позитронов, дан Егiazаровым и др. [266а] и Топтыгиным [267, 267а] (как указывает Топтыгин [267], идея позитронной диагностики температуры плазмы была также независимо высказана Б. П. Константиновым).

В работе Топтыгина [267а] рассмотрены, в частности, образование позитрония в водородной плазме при тройных и парных столкновениях, фотообразование позитрония, его ударная ионизация и возбуждение. На основе полученных оценок обсуждается механизм аннигиляции позитронов при различных концентрациях и температурах плазмы.

Корреляционная кривая в электронном газе с температурой  $T$  описывается функцией вида:

$$N(\theta) = \frac{N_0}{\cos^2 \theta} \exp \left\{ -\frac{mc^2}{4kT} \cdot \operatorname{tg}^2 \theta \right\} \quad (78)$$

с полушириной (шириной в половине максимума)  $\Delta\theta \approx 4,4 \times 10^{-2} \sqrt{T}$ , где  $T$  выражено в миллионах градусов.



## Глава IX

### СВЯЗАННЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОЗИТРОНОВ В АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ И ИОННЫХ СИСТЕМАХ

Наряду с аннигиляцией медленных позитронов через образование позитрония или в квазисвободных соударениях с электронами наблюдается и третий основной вариант аннигиляции — через образование связанных состояний позитрона в атомно-молекулярных и ионных системах.

В принципе всякое связанное состояние  $e^+ M$  (или  $e^+ A^-$ ) может рассматриваться и как соединение позитрония  $PsM^+$  (или  $PsA$ ), но существенно, конечно, не формальная запись, а то обстоятельство, что образование таких состояний  $e^+M$  или  $e^+A^-$ , о которых пойдет речь в этой главе, может происходить, минуя стадию образования свободного позитрония, а потому оно свободно от всяких энергетических ограничений (типа нижней границы щели Оре) и возможно вплоть до нулевых кинетических энергий позитронов. Поэтому аннигиляция через образование связанных состояний проявляется наиболее ярко именно при совсем малых энергиях позитронов, ниже щели Оре, хотя она может осуществляться и в пределах этой щели или даже выше ее, что приводит, в частности, к ингибированию образования позитрония. Именно в связи с ингибированием мы и вспоминали уже неоднократно о связанных состояниях позитронов, о возможном их прилипании к атомам, молекулам и анионам.

Существует три основных типа связанных состояний позитронов: а) «безъядерные», или «легкие», системы  $e_m^+ e_n^-$ , частным случаем которых является позитроний ( $m = n = 1$ ) в основном и в возбужденных состояниях; б) «тяжелые» системы типа  $e^+A^-$  в которых число электронов ( $n$ ) превышает число протонов ( $Z$ ); в) «тяжелые» системы типа  $e^+ M$ , в которых число электронов равно числу протонов:  $n = Z$ .

«Легкие» многоэлектронные соединения позитрона до настоящего времени не наблюдались на опыте, хотя упоминавшиеся на стр. 20 расчеты [39—42] показывают устойчивость квазиона  $e^+e_2^- = e^-Ps$  (равно как и  $e_2^+e^- = e^+Ps$ ) и квазимолекулы  $e_2^+e_2^- = Ps_2$ . Эта квазимолекула интересна, между прочим, тем, что в ней мо-

гут одновременно осуществляться двухэлектронная и двухпозитронная обменные связи типа обычных ковалентных.

Общий подход к рассмотрению свойств «тяжелых» систем был проанализирован в работе Оре [268]. Проблема определения энергии связи позитрона с тяжелым остатком  $R$  может быть сведена к вариационному решению зависящего от времени уравнения Шредингера:

$$E \int \psi^* \psi dV = \int \psi^* H \psi dV \quad (\delta E = 0) \quad (79)$$

с гамильтонианом  $H$ , который включает кинетическую и кулоновскую потенциальную энергии.

Если  $H = H_0 + H'$ , где  $H_0$  характеризует свойства тяжелого остатка  $R$  в отсутствие позитрона, то условие положительности энергии сродства  $R$  к позитрону записывается в виде

$$\int \psi^* H' \psi dV < 0. \quad (80)$$

Иными словами, для положительности энергии сродства позитрония к позитрону (проверяемой вариационными расчетами с использованием той или иной пробной функции) требуется, чтобы энергия притяжения между позитроном и электронами превосходила кинетическую энергию позитрона и энергию его отталкивания ядром.

В простейшем случае, когда пробная функция обладает центральной симметрией (не зависит от угла), условие положительности энергии сродства позитрония к позитрону сводится, по Оре [268], к неравенству  $n > Z$  — число электронов тяжелого остатка  $R$  должно превышать число протонов. Фактически это условие является, однако, слишком жестким — благодаря поляризации электронных оболочек позитроном зачастую оказывается энергетически выгодным прилипание позитронов и к нейтральным атомам и молекулам.

Примерами «тяжелых» систем типа  $e^+A^-$ , для которых на основании опытных данных постулировалось прилипание позитронов к анионам (в водных растворах) являются соединения позитрона с анионами  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  [54],  $\text{SnCl}_5^-$  и  $\text{SnCl}_6^-$  [123] (см. гл. V). Наиболее подробному теоретическому анализу подверглась система  $e^+\text{H}^-$ . На примере этой системы легко, кстати, убедиться что положительность энергии сродства тяжелого остатка  $B$  к позитрону еще не означает абсолютной устойчивости системы  $e^+B$ . В самом деле, энергия сродства водорода к электрону равняется всего 0,75 эв [41], поэтому если энергия сродства аниона  $\text{H}^-$  к позитрону ( $Q_{e^+\text{H}^-}$ ) меньше 6,05 эв, то система  $e^+\text{H}^-$  будет неустойчива к распаду на свободные атомы водорода и позитрония. Говоря в дальнейшем о стабильности системы  $e^+H^-$ , мы будем

иметь в виду именно ее прочность к распаду  $e^+H^- \rightarrow H + Ps$ . Очевидно, в этом смысле система  $e^+H^-$  стабильна лишь в том случае, если ее энергия (относительно свободных протона, позитрона и электронов) лежит ниже  $E_{H+Ps} = -1,5 \text{ Ry} = -20,4 \text{ эв}$ . В работе Оре [268], развитой в дальнейшем Ткаченко [269], были опробованы три типа волновых функций системы  $e^+H^-$ . Варианты  $e^+$  и неполяризованного, а также поляризованного аниона  $H^-$  не дали связанного состояния  $e^+H^-$ . Вариант же нейтральных позитрония и водорода дал **положительную**, хотя и весьма небольшую энергию связи этих двух атомов в молекулу  $HPs$ :  $Q_{H-Ps} \approx 0,07 \text{ эв}$ .

К выводу об устойчивости системы  $e^+H^-$  к распаду на свободные атомы водорода и позитрония привели также вариационные расчеты Шмелева [270, 271].

В работе Нимтэна и др. [272] для расчетов по вариационному методу была выбрана антисимметричная четырехпараметрическая пробная волновая функция вида:

$$\psi(1, 2, 3) = \exp[-\alpha r_2 - \beta r_{12} - \gamma r_3 - \delta r_{13}] + \\ + \exp[-\alpha r_3 - \beta r_{13} - \gamma r_2 - \delta r_{12}],$$

где индексы 1, 2 и 3 относятся соответственно к позитрону и двум электронам, а за начало координат выбрана точка расположения протона.

Минимум энергии системы  $e^+H^-$  отвечает  $\alpha = 0,224$ ;  $\beta = 0,472$ ;  $\gamma = 1,024$  и  $\delta = 0,0844$  (в единицах  $1/a_0 = 1,89 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ ) и равен  $-1,5168 \text{ Ry}$ , т. е. прочность  $e^+H^-$  относительно распада на позитроний и водород составляет  $0,0168 \text{ Ry} = 0,228 \text{ эв}$ .

В работах [52, 53] была развита новая трактовка системы  $e^+H^-$  — не в качестве двухцентровой молекулы, как это принималось, например, Шмелевым, а в виде своеобразного атома, внешняя оболочка которого принадлежит позитрону. Роль позитрона в такой задаче сводится к некоторой деформации электронной оболочки иона  $H^-$ , расчет стационарных состояний  $e^+H^-$  выполняется по методу Хартри — Фока.

Энергия основного состояния  $e^+H^-$  получилась при таком подходе большей, чем в [271, 272], а именно  $-1,335 \text{ Ry}$ , что отвечает уже неустойчивости  $e^+H^-$  к распаду на  $Ps$  и  $H$ . Поэтому ясно, что волновые функции, вычисленные вариационным методом, со многими параметрами, лучше передают свойства системы  $PsH$ , чем расчеты по Хартри — Фоку (хотя последние и позволяют предложить единое описание спектра возбужденных состояний систем типа  $e^+H^-$ ).

Наиболее фундаментальный анализ свойств системы  $PsH$  и исправление разных численных ошибок, обнаружившихся практически во всех более ранних работах, были даны недавно Лебеда и Шрадером [272а] (так, например, согласно данным этих авторов

время аннигиляции для основного состояния  $e^+H^-$  при расчетах по Хартри — Фоку оказывается около 4,5 *нсек* — значительно больше, чем следовало из расчетов [52, 53], чем это получается по данным самой работы [272a] — 0,5 *нсек* и из экспериментов по аннигиляции позитронов в гидридах (например [172])\*. Энергия связи Ps — H, по данным [272a], составляет около 0,049 Ry = = 0,66 эв.

В связи с вопросом о галогенидах позитрония напомним, что энергия связи Ps — Cl в хлориде позитрония была оценена Симонсом [195] в 0,8—1,65 эв. Симонс проанализировал также и спектр

\* Выше уже упоминалось о возражениях Брандта и др. [248] против описания характеристик аннигиляции позитронов на основе ожидаемых свойств молекул гидрида позитрония  $PsH = e^+H^-$ .

В самое последнее время Гайнотти и др. [272б] подробно исследовали временные спектры аннигиляции позитронов в гидридах девяти металлов (MeH для Li, Na, K; MeH<sub>2</sub> для Mg, Ca, Sr и Ba, а также TiH<sub>2</sub> и ZrH<sub>2</sub>).

Эти авторы установили, что в рядах гидридов щелочных и щелочноземельных металлов имеет место зависимость:

$$1/\tau_{1(2)} = A_{1(2)} + B_{1(2)} n,$$

где  $n$  (1/см<sup>3</sup>) — молекулярная плотность гидридов, а  $A_i$  и  $B_i$  — параметры, различающиеся для разных групп металлов. Подобная зависимость говорит о том, что аннигилирующие позитроны оказываются в поле сразу нескольких анионов  $H^-$ , откуда следует, что описание аннигиляции на основе свойств молекулы  $e^+H^-$  применимо лишь к экстраполированным в область малых плотностей значениям  $\tau_1^0 = 1/A_1$  и  $\tau_2^0 = 1/A_2$  (для гидридов щелочных металлов  $\tau_1^0 = 0,426 \pm 0,020$  *нсек* и  $\tau_2^0 = 0,87 \pm 0,06$  *нсек*). Вместе с тем, новейшее детальное исследование временных спектров аннигиляции позитронов в галогенидах щелочных металлов MeHal (Me = Li, Na, K, Rb, Cs; Hal = = F, Cl, Br, J), выполненное Буссолати и др. [272в], показало принципиальную возможность описания величин  $\tau_1$  и  $\tau_2$  для MeHal, исходя из ожидаемых свойств основного и возбужденных уровней галогенидов позитрония  $e^+ Hal^-$ , т. е. на основе метода расчетов, близкого к развитому в [52, 53] для  $e^+H^-$ . — Основываясь на этом варианте, авторы [272в] произвели обратный расчет — вычислили энергии связи  $Q$  и размеры  $F$  систем  $e^+ Hal^-$  для основного и первого возбужденного состояний. Приводим исходные величины  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , усредненные по всем катионам и рассчитанные из этих величин значения:

Анион	$\tau_1$ , <i>нсек</i>	$\tau_2$ , <i>нсек</i>	Основное состояние		Первое возбужденное состояние	
			$Q$ , эв	$\bar{r}_0$ , Å	$Q_1$ , эв	$\bar{r}_1$ , Å
F <sup>-</sup>	1,61	3,54	3,42	2,62	2,95	2,98
Cl <sup>-</sup>	2,45	5,31	2,82	3,11	2,39	3,62
Br <sup>-</sup>	3,19	6,86	2,58	3,37	2,20	3,90
J <sup>-</sup>	3,67	8,01	2,43	3,56	2,03	4,20

Значения  $F$  оказываются близки к расстояниям между катионами и анионами в решетках MeHal, так что  $e^+ Hal^-$  может «поместиться» в такой решетке — в отличие от  $e^+H^-$  в решетке гидрида лития [248].

энергий возбужденного  $\text{PsCl}$  и отметил, что для верхних уровней возбуждения оптические переходы вероятнее, чем аннигиляция. Хотя эксперименты [196, 196а] и дали ряд доводов в пользу образования  $\text{PsCl}$ , но энергия связи  $\text{Ps} - \text{Cl}$  так и оставалась неизвестной. Лишь в самое последнее время была развита теория [272г] пороговых реакций замещения типа  $\text{Ps} + \text{AB} \rightarrow \text{PsA} + \text{B}$ , продемонстрировавшая, что сечения подобных реакций достигают острого максимума непосредственно у порога, после чего резко спадают на ширине масштаба энергии кванта колебательного возбуждения АВ. Величина сечения в максимуме (близ порога) оказывается очень чувствительной к энергии порога, и благодаря такой чувствительности авторы [272г] оценили на основании экспериментальных величин сечений реакции  $\text{Ps} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PsCl} + \text{Cl}$  ( $\sigma v \approx 4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{сек}$  [196, 196а]) энергию связи  $\text{Ps} - \text{Cl}$ :  $E \text{ Ps} - \text{Cl} \approx 2,2 \text{ эв}$ .

Детальные расчеты аннигиляции позитронов, связанных в электронейтральных атомно-молекулярных системах, были выполнены для  $e^+ \text{H}$  [270, 271, 273],  $e^+ \text{Li}$  [274] и  $e^+ \text{Na}$  [275]. Рассматривая систему  $e^+ \text{H}$ , как квазимолекулу с двумя положительными центрами, Шмелев [270] получил для энергии основного состояния этой системы значение  $-0,563 \text{ Ry}$  (за нуль принимается энергия свободных протона, электрона и позитрона). Динь Ван Хоанг (см. [274, 275]) использовал для расчета свойств  $e^+ \text{H}$  пробную функцию  $\psi(r_1 r_2) = A r_2^k e^{-\alpha(r_1 + r_{12})}$  (где  $r_1$  и  $r_2$  — расстояние электрона и позитрона от ядра;  $r_{12}$  — расстояние между  $e^-$  и  $e^+$ ;  $\alpha$  и  $k$  — параметры) и получил для энергии основного состояния  $-0,5776 \text{ Ry}$ . Таким образом, система  $e^+ \text{H}$  оказывается неустойчивой к распаду  $e^+ \text{H} \rightarrow e^+ + \text{H}$  (хотя она и стабильна к распаду  $e^+ \text{H} \rightarrow \text{Ps} + \text{H}^+$ ) — другими словами, энергия сродства атома водорода к позитрону отрицательна. Иным оказывается положение для многоэлектронных атомов щелочных металлов, в которых внешние электрон и позитрон движутся уже не в поле «голого» ядра, а в самосогласованном поле, создаваемом ядром и электронами остова. Соответственно в уравнении Шредингера используется гамильтониан, состоящий из трех частей:  $H = H_0 + H_{\text{Ps}} + H'$  [274, 275], где слагаемые характеризуют гамильтонианы остова — катиона ( $H_0$ ), связанной системы внешней электрон — позитрон ( $H_{\text{Ps}}$ ) и взаимодействия между внешними электронами и позитронами и электронами остова ( $H'$ ). Расчеты [274, 275] показывают, что атомы как лития, так и натрия обладают положительной энергией сродства к позитрону:  $Q_{e^+ \text{Li}} = 2,13 \text{ эв}$  и  $Q_{e^+ \text{Na}} = 0,54 \text{ эв}$ . Поскольку потенциал ионизации лития равен  $5,39 \text{ эв}$ , а натрия —  $5,12 \text{ эв}$ , то связанная система  $e^+ \text{Li}$  в основном состоянии устойчива и к распаду  $e^+ \text{Li} \rightarrow \text{Ps} + \text{Li}^+$  с запасом  $0,75 \text{ эв}$ , система же  $e^+ \text{Na}$  может распадаться на  $\text{Ps}$  и  $\text{Na}^+$  с выделением энергии  $1,1 \text{ эв}$ .

Расчет вероятности двухфотонной аннигиляции позитрона с

валентным электроном лития и натрия дал время аннигиляции  $3,18 \cdot 10^{-10}$  сек для  $e^+ \text{Li}$  и  $3,28 \cdot 10^{-10}$  сек для  $e^+ \text{Na}$  в хорошем согласии с экспериментальными данными Белла и Иоргенсена [276] определившими время жизни позитронов в литии и натрии равным соответственно  $(2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$  и  $(3,15 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$  сек \*. В работах Динь Ван Хоанга нашло объяснение возрастание времени жизни позитрона в системе  $e^+ \text{Me}$  с увеличением атомного номера элемента Me первой группы периодической системы, т. е. с ростом главного квантового числа  $n$  валентного  $ns$ -электрона, с которым, в основном, и происходит аннигиляция позитрона.

Надо сказать, что во всех упоминавшихся до сих пор системах  $e^+ \text{A}^-$  или  $e^+ \text{Me}$  расчеты пока опережают эксперимент. В некотором смысле противоположной является ситуация с изучением связанных состояний позитронов в различных атомных и молекулярных газах. Здесь эксперимент опережает теорию развиваемую, как правило, на основе опытных наблюдений — подчас совсем неожиданных; объем экспериментальных данных свидетельствующих в пользу образования связанных состояний  $e^+ \text{Me}$ , уже довольно велик, и в последнее время быстро нарастает, давая пищу для новых теоретических работ.

Еще в первых классических работах Дейча [25] по аннигиляции позитронов было отмечено превышение (примерно вдвое) сечения аннигиляции медленных позитронов в кислороде над дираковским и высказано предположение о весьма большой вероятности прилипания медленных позитронов к молекулам фреона  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (см. стр. 64). В пользу этого предположения высказались также Льюис и Фергюсон [278], впоследствии Дафф и Хейманн [181] использовали добавки фреона к гелию как «scavenger» медленных позитронов в опытах, где нужно было измерять скорость pick-off-аннигиляции атомов позитрония. Наиболее подробное исследование аннигиляции позитронов во фреоне было предпринято Грином и Тао [279]. Выделив во временном спектре аннигиляции компоненту, отвечающую гибели свободных позитронов, эти авторы нашли константу скорости квазисвободной аннигиляции во фреоне, равной  $\lambda_f = 1,8 \cdot 10^8$  р сек<sup>-1</sup> (давление в атмосферах), т. е. в 15 раз больше ожидаемой по Дираку (формула (2)):  $\lambda_0 = 1,2 \cdot 10^7$  р сек<sup>-1</sup> \*\* в крайнем предположении, что в аннигиляции участвуют все электроны молекулы фреона ( $Z_{\text{эф}} = 58$ ).

\* Экспериментальные данные о времени жизни позитронов в щелочных металлах подлежат, вообще говоря, дополнительной проверке в связи с отмеченными в [277] искажениями результатов измерений для Al, Mg, Ni и Cu вследствие химических реакций материала источника (раствор  $\text{Na}^{22}$  в HCl) с исследуемыми металлами. Однако эти искажения наблюдались лишь для времени жизни слабой «долгоживущей» компоненты (для Li и Na  $\tau_2 = (5,9 - 5,7) \cdot 10^{-10}$  сек,  $I_2 = 6,5 \div 4,3\%$ ) [276].

\*\* Авторы [279] нашли также константу скорости pick-off-аннигиляции атомов орто-позитрония во фреоне:  $\sigma_p v = 2,3 \cdot 10^{-14}$  см<sup>3</sup>/сек (другие данные для фреона см. в табл. 8).

Примерно в одно время с [279] и тем же методом — анализом временных спектров гибели позитронов в газах была выполнена и важная работа Пола и Сен-Пьера [105], установивших наличие аномально быстрой (в десятки и сотни раз быстрее дираковской) аннигиляции позитронов в ряде многоатомных газов. Ниже приводятся полученные авторами [105] отношения экспериментально найденных сечений квазисвободной аннигиляции  $\sigma_f$  и рассчитанных по формуле Дирака (2) на молекулу газа сечений  $\sigma_D = \pi r_0^2 \frac{c}{v} Z_{эфф}$ , где за  $Z_{эфф}$  принято число валентных электронов:

Газ	He	Ar	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CCl <sub>4</sub>
$\frac{\sigma_f}{\sigma_D}$	1,6	3,2	20,3	49,9	192,7	623	555	702

Завышение сечения аннигиляции медленных позитронов в аргоне и криптоне, для которых при расчете по формуле Дирака наблюдавшаяся скорость аннигиляции отвечала бы  $Z_{эфф} = 30$  и 65 соответственно, было обнаружено Фалком и Джонсом [280].

Много новых сведений о возможном образовании атомно-молекулярных соединений позитронов в газах появилось благодаря усовершенствованию временного разрешения установок, на которых исследовалось время жизни позитронов.

До 1964 г. временные спектры аннигиляции позитронов во всех газах рассматривались, как трехкомпонентные — в соответствии с формулами (29) — (31), причем «мгновенный» пик (время жизни  $\tau_p$ ) сопоставлялся с распадом пара-позитрония  $Ps(t)$  (константа скорости  $\lambda_p^0$ ); обратно пропорциональное давлению короткое время жизни  $\tau_1$  — с термализацией и аннигиляцией свободных позитронов:  $P_f(t)$  (константа скорости  $\lambda_f$ ); не зависящее от давления долгое время жизни  $\tau_2$  — с гибелью орто-позитрония (константа скорости  $\lambda_i = \lambda_i^0 + \sigma_q v n$ ).

Указанная трактовка уступила место новой уточненной после появления работы Тао, Белла и Грина [76] по исследованию тонкой структуры временного спектра аннигиляции позитронов в аргоне, результаты которой были подтверждены и развиты в исследованиях Пола (тоже для аргона) [281], Фалка и др. (разные инертные газы) [112, 282] и Осмона [197, 283]. Все перечисленные исследования проводились при температурах, близких к комнатной, и в широком интервале давлений — до 35 атм.

В настоящее время считается, что временные спектры аннигиляции позитронов в инертных газах состоят из четырех участков.

Прежде всего, это «мгновенный» пик ( $\tau_p$ ), обусловленный аннигиляцией пара-позитрония и всевозможными процессами гибели позитронов над щелью Оре, в том числе через образование квазисвязанных состояний вроде «комплексов соударений».

За мгновенным пиком следует «плечо» длительностью  $b$ , характеризующей время замедления позитронов от нижней границы щели Оре до какой-то малой энергии, при которой вероятность аннигиляции вследствие процессов прилипания позитронов резко возрастает [176].

«Плечо» характерно для таких газов, в которых замедление позитронов является достаточно медленным процессом. Поэтому наиболее ярко «плечо» проявляется для инертных газов, где замедление позитронов под щелью Оре происходит в упругих соударениях, и нет потерь энергии на возбуждение колебательных или вращательных уровней. Заметить «плечо» во временных спектрах аннигиляции позитронов в многоатомных газах (например, в чистом азоте [281]), как правило, не удастся. Более того, добавки незначительных количеств таких газов к инертным уничтожают «плечо», о чем еще будет сказано далее.

Длительность «плеча» обратно пропорциональна давлению:  $b\rho = \text{const}^*$ . За «плечом» (и лишь при его отсутствии — сразу за мгновенным пиком) начинается область экспоненциальной гибели позитронов с константой скорости  $\lambda_1$ , пропорциональной давлению газа. Именно в этой области и наблюдаются завышенные по сравнению с дираковской, подчас чрезвычайно высокие скорости аннигиляции ( $\lambda_1 \gg \lambda_D$ ) вроде упомянутых выше скоростей, найденных Полом и Сент-Пьером [105]. Поскольку в ходе замедления по «плечу», — особенно к концу этого замедления, сечение аннигиляции уже не на всех стадиях подчиняется формуле Дирака — закон  $\sigma_a \propto 1/v$  нарушается при малых  $v$  в сторону завышения сечений, то константа скорости аннигиляции  $\sigma_a v$  уже не постоянна, и принято говорить о «скорости аннигиляции позитронов, зависящей от скорости их движения» (the velocity — dependent annihilation rate) [281]. В соответствии с этим Пол [281] описывал «плечо» и  $\lambda_1$  — компоненту наблюдавшихся им многокомпонентных временных спектров аннигиляции позитронов в аргоне единой функцией

$$n(t) = n_b + n'e^{-\lambda t} \quad (n_b — \text{фон}),$$

\* В работе Осмона [283], посвященной аннигиляции позитронов в инертных газах, «плечо» именуется «наклонным плато», слабый наклон которого характеризует убыль позитронов за счет их аннигиляции в ходе замедления до энергии эффективного прилипания. Константа скорости аннигиляции на этом плато ( $\lambda$ ) пропорциональна давлению газа и оказывается, согласно [283], меньше дираковской в 2—6 раз, что трактуется, как следствие отталкивания позитронов в области энергий порядка электроновольта атомными полями. Таким образом, Осмон характеризует «плечо» не одним параметром (длительность), а двумя (длительность и наклон). То, что какая-то доля позитронов должна аннигилировать за время  $b$  (длительность плеча) и что поэтому «плечо» не может быть строго горизонтальным, не подлежит сомнению. Однако для точного установления наклона плеча и использования этого наклона для каких-то определенных выводов о механизме аннигиляции понадобятся более прецизионные измерения, чем сделанные до сих пор.



в которой  $\lambda$  не является константой, но возрастает со временем (т. е. с уменьшением энергии позитронов).

Наконец, четвертая (при отсутствии «плеча» — третья) область временного спектра связана с гибелью орто-позитрония — из двух слагаемых константы скорости его аннигиляции:

$$\lambda_t = \lambda_t^0 + \sigma_q v n$$

первое постоянно, второе пропорционально давлению газа (мы не говорим здесь о влиянии примесей тушителей).

Все четыре названных области временного спектра иллюстрируются рис. 15. На примере этого рисунка и других, ему подобных, результатов работы Тао и др. [76] целесообразно несколько подробнее разобрать пути обработки экспериментальных данных для получения параметров многокомпонентных временных спектров аннигиляции. На рис. 15, а показан спектр, полученный при разрешающем времени схемы совпадений  $\Delta\tau = 4$  нсек и цене канала 1,35 нсек. Плоское «плечо» здесь еще не заметно. На рис. 15, б дан спектр при  $\Delta\tau = 1$  нсек и цене канала 0,242 нсек. Полный интервал времени наблюдения здесь впятеро короче (50 вместо 250 нсек), но зато форма «плеча» прорисовывается вполне четко. Для количественного описания «плеча» применяется такая процедура. Наклон правой части мгновенного пика характеризует время ( $\tau_p = 0,625$  нсек на рис. 15, б). Величина  $\tau_2$  и вклад долгоживущей компоненты ( $I_2$ ) на рис. 15, б принимаются такими же, как на рис. 15, а. После вычитания этого вклада отстается  $I_1$  — компонента, дающая «плечо» длительностью  $b$  и участок экспоненциальной гибели позитронов с константой  $\lambda_1$  ( $\tau_1 = 1/\lambda_1 = 11,4$  нсек на рис. 15). За величину  $b$  принимается разность между полной шириной кривой распада  $I_1$  — компоненты на половине ее максимального значения и периодом полураспада для экспоненциальной части этой кривой. Приведенный метод позволяет определить и долю разных компонент аннигиляции:  $I_p$ ,  $I_1$  и  $I_2$  ( $I_p + I_1 + I_2 = 1$ ). При больших давлениях, когда практически все позитроны останавливаются в аргоне и можно пренебречь аннигиляцией в стенках сосуда с газом, в работе [76] было получено  $I_1 \approx 40\%$ ,  $I_2 \approx 20\%$ . Существенно, что разность  $1 - I_1 - I_2 = I_p$  оказывается, как правило, заметно больше суммы  $I_{1,0} + \frac{1}{3} I_2$ , где  $I_{1,0}$  — экстраполированный на область мгновенного пика вклад  $I_1$  — компоненты, а  $\frac{1}{3} I_2$  — ожидаемый вклад в мгновенный пик за счет аннигиляции пара-позитрония. Так, например, для чистого аргона  $I_p \approx 40\%$ , а разность  $I_p - I_{1,0} - \frac{1}{3} I_2 \approx 18 \div 23\%$ . Указанную разность авторы [76] относят за счет образования «комплекса соударений»  $e^+Ag$  выше щели Оре.

Анализ многокомпонентного временного спектра аннигиляции позитронов может дать перечисляемую ниже весьма разностороннюю информацию об образовании связанных состояний позитронов:

1. Площадь мгновенного пика  $I_p$  характеризует, как только что было сказано, образование таких состояний выше щели Оре.

2. Длина «плеча» описывает скорость замедления позитронов ниже щели Оре до энергии, при которой максимальна вероятность прилипания позитрона.

Используя развитую в [89] теорию упругого замедления и термализация позитронов в аргоне и найденное ими на опыте значение  $br = 90 \text{ нсек} \cdot \text{атм}$ , авторы [76] заключили, что замедление на «плече» происходит до энергии  $2,8 \text{ эв}$  и что эффективное прилипание позитронов к атомам аргона начинается тогда, когда дебройлевская длина волны позитронов  $\lambda = 12,3 E_{e^+}^{-1/2} \text{ \AA}$  ( $E_{e^+} \text{ эв}$ ) превышает диаметр атома \* ( $3,5 \text{ \AA}$  для аргона) и далее усиливается с уменьшением энергии из-за индуцированного дипольного взаимодействия  $e^+ - \text{атом}$ . Вряд ли следует придавать серьезное значение приведенной числовой величине энергии прилипания как из-за неопределенности используемого в расчетах сечения упругого рассеяния (для аргона авторы [76] приняли, согласно [99],  $\sigma_s = 1,5 \pi a_0^2$ ), так и уже хотя бы потому, что данные разных авторов о длине «плеча» временного спектра аннигиляции позитронов в аргоне серьезно расходятся: по Осмону [283]  $br \approx 170 \text{ нсек} \cdot \text{атм}$ , согласно Полу [281],  $br = 190 \div 300 \text{ нсек} \cdot \text{атм}$ , по Фалку и Джонсу [412]  $br = 270 \text{ нсек} \cdot \text{атм}$ .

Весьма существенны, однако, качественные наблюдения — укорачивание «плеча» при добавлении к аргону многоатомных газов, убыстряющих замедление позитронов и при наложении внешнего электрического поля. Примесь 14% азота вдвое снижает  $br$  для аргона. Из этого был сделан вывод о том, что тормозная способность азота относительно позитронов с энергиями порядка электроновольта в 8 раз выше, чем для аргона [76]. Еще сильнее тормозная способность  $\text{CO}_2$  — добавление к аргону всего 2% этого газа полностью уничтожает «плечо» временного спектра [412].

\* Роллиг [109, 284], исследовавший характер многокомпонентных временных спектров аннигиляции позитронов в газообразном и жидком гелии, обнаружил, что при  $4,2^\circ \text{ К}$  в газообразном гелии наблюдается резкое повышение вероятности аннигиляции позитронов при их замедлении до энергии  $\sim 1,4 \text{ эв}$ . При  $77^\circ \text{ К}$  этот эффект не наблюдается. Напомним, что в докладе Роллига в Детройте [109] рассматривалось коллективное взаимодействие позитрона со многими атомами гелия: образование «гроздьев» вокруг положительного иона  $e^+ \text{He}$  есть как бы возникновение связанного состояния —  $e^+ \text{He}$ , представляющего собой своеобразный микрокристаллит (см. выше) и характерного лишь для жидкого гелия или для газа вблизи температуры кипения. Максимум вероятности аннигиляции при  $\sim 1,4 \text{ эв}$  Роллиг и Келли [284] относят за счет образования квазисвязанного состояния  $e^+ \text{He}_2$  при условии, когда дебройлевская длина волны позитрона равняется среднему межатомному расстоянию в гелии. В качестве довода в пользу возможности образования «затравочного» связанного состояния  $e^+ \text{He}$  при этом цитируются результаты расчетов [189], авторы которых получили вариационным методом положительную энергию сродства гелия к позитрону:  $Q_{e^+ \text{He}} \approx 0,55 \text{ эв}$  и время жизни позитрона в  $(e^+ \text{He}) \tau \approx 6,7 \cdot 10^{-10} \text{ сек}$ .

Укорачивание плеча временного спектра и уменьшение вдвое константы скорости аннигиляции позитронов в аргоне под действием внешних электрических полей до 680 в/см (благодаря увеличению эффективной энергии аннигилирующих позитронов) позволило авторам [282] проанализировать зависимость сечений аннигиляции от скорости позитронов и получить для этой зависимости выражение вида:

$$\sigma_a(v) = 3,8 \cdot 10^{-6} \pi a_0^2 \left( \frac{v_{\text{тепл}}}{v} \right)^{1,5}.$$

3. Наконец, из формы временного спектра за «плечом» (а при отсутствии «плеча» — за мгновенным пиком) можно получить константы скорости аннигиляции медленных позитронов ( $\lambda_1$ ) и pick-off-аннигиляции ( $\lambda_p$ ) или других путей тушения атомов орто-позитрония. Сводка подобных данных, взятых в работах Осмона [197, 283], приводится в табл. 12 (где указывается также, каковы были максимальные давления в опытах с различными газами).

Константы  $\lambda_1$ ,  $\lambda_p$  и  $\lambda_D$  даются в таблице в единицах  $\text{мксек}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  (что отвечает соотношению  $\sigma v (\text{см}^3/\text{сек}) = 1,36 \cdot 10^{-16} \lambda T$ ); дираковская константа скорости аннигиляции в этих единицах равняется  $\lambda_D \approx 0,2 Z_{\text{эфф}}$ .

В большинстве случаев Осмон принимает в качестве  $Z_{\text{эфф}}$  полное число электронов в молекулах. В пяти соединениях из перечисленных в табл. 12 за  $Z_{\text{эфф}}$ , судя по приведенным в [197] значениям  $\lambda_D$ , принята по непонятным причинам половина полного числа электронов. В этих случаях в скобках указываются удвоенные по сравнению с данными в [197] величины  $\lambda_D$ . Для пяти инертных газов, с которых начинается таблица, вместо констант скорости pick-off-аннигиляции приведены обратные ширины «плеча»  $1/b$  ( $\text{мксек}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ ). Во временных спектрах всех остальных газов «плечо» отсутствовало.

Свойства молекул, для которых наблюдаются повышенные по сравнению с дираковским ( $\lambda_D$ ) значения константы скорости аннигиляции медленных позитронов ( $\lambda_1$ ), весьма разнообразны — к числу таких молекул принадлежат не только многоатомные но и одноатомные (например, Хе). Вряд ли можно свести описание характерных для тех или иных молекул отношений  $\lambda_1/\lambda_D$  к введению каких-то неизменных значений  $Z_{\text{эфф}}$  для составляющих эти молекулы атомов (как это было предложено в [285] на основании анализа временных спектров аннигиляции позитронов в различных жидкостях). Скорее для такого описания надо основываться именно на молекулярных характеристиках — в частности таких, как поляризуемость ( $\alpha$ ) и радиус ( $R$ ) молекул, поскольку от них существенно зависит взаимодействие позитрон — молекула.

Таблица 12

Константы скорости аннигиляции медленных позитронов ( $\lambda_a$ ) и pick-off-аннигиляции атомов орто-позитрония ( $\lambda_p$ ), полученные из анализа многокомпонентных временных спектров аннигиляции [197, 283] \*

Газ	$p_{\max}$ , (атм)	$\lambda_1$	$\lambda_p$	$\lambda_D$	Ссыл- ка
He		0,45	$\frac{1}{b} = \begin{bmatrix} 0,89 \\ 2,0 \\ 6,0 \\ 7,9 \\ 11,0 \end{bmatrix}$	0,40	[283]
Ne		0,66		2,0	[283]
Ar		2,7		3,6	[283]
Kr		5,7		7,2	[283]
Xe		26,0		10,8	[283]
H <sub>2</sub>	34,3	$2,15 \pm 0,15$	$0,08 \pm 0,03$	0,5	[197]
H <sub>2</sub> S	4,9	$>100$	$0,72 \pm 0,15$	1,8(3,6)	[197]
NH <sub>3</sub>	4,4	$>100$	$0,43 \pm 0,15$	2,0	[197]
N <sub>2</sub>	34,8	$3,95 \pm 1,0$	$0,21 \pm 0,10$	2,8	[197]
NO	3,4	$>200$	$>200$	3,0	[197]
O <sub>2</sub>	34,9	$3,6 \pm 0,3$	$>60$	3,2	[197]
HCl	9,9	$>100$	$0,52 \pm 0,11$	3,6	[197]
CBF <sub>3</sub>	10,4	$>60$	$0,71 \pm 0,15$	3,8(7,6)	[197]
CClF <sub>2</sub>	9,2	$>150$	$0,31 \pm 0,07$	4,2(8,4)	[197]
CO <sub>2</sub>	17,1	$4,5 \pm 1,5$	$0,27 \pm 0,15$	4,4	[197]
N <sub>2</sub> O	8,9	$>100$	$8,6 \pm 0,5$	4,4	[197]
NO <sub>2</sub>	3,0	$>300$	$>300$	4,6	[197]
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	5,3	$>100$	$0,29 \pm 0,07$	5,8(11,6)	[197]
CF <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	16,7	$7,8 \pm 3,0$	$0,30 \pm 0,13$	6,4	[197]
SO <sub>2</sub>	2,2	$>70$	$>70$	6,4	[197]
CHF <sub>3</sub>	22,9	$8,9 \pm 3,0$	$0,25 \pm 0,08$	6,8	[197]
Cl <sub>2</sub>	4,1	$>200$	$>200$	6,8	[197]
C <sub>2</sub> ClF <sub>5</sub>	6,2	$>60$	$0,49 \pm 0,15$	7,4(14,8)	[197]
CF <sub>4</sub>	17,4	$4,8 \pm 1,0$	$0,27 \pm 0,07$	8,4	[197]
CClF <sub>3</sub>	18,3	$13,8 \pm 4,0$	$0,31 \pm 0,03$	10,0	[197]
SF <sub>6</sub>	4,7	$37,8 \pm 8,0$	$1,32 \pm 0,30$	14,0	[197]

\* Следует отметить, что полученное из данных табл. 12 значение  $\frac{\lambda_1}{\lambda_D} = 0,75$  для аргона [283] заметно отличается от данных других авторов, согласно которым при  $Z_{эфф} = 18$  (т. е.  $\lambda_D = 0,2$ ):  $\frac{\lambda_1}{\lambda_D(\text{Ar})} = 1,37$  [76]; 1,43 [105]; 1,50 [112].

Роль поляризуемости в увеличении скорости аннигиляции медленных позитронов и возможном образовании связанных состояний позитронов в атомно-молекулярных системах качественно отмечалась в работах всех перечисленных выше групп авторов (Пол, Тао и др., Фалк и др., Осмон).

Общий полуквантитативный подход к объяснению аномально больших сечений аннигиляции был намечен в работе [106] на основании введенного там представления о «резонансной аннигиляции» позитронов (впоследствии использованного также в работе Тао [196], который пришел к выводу о наличии двух резонансных пиков в функциях возбуждения аннигиляции позитронов в аргоне и хлоре и о резонансном — точнее, пороговом, характере взаимодействия атомов позитрония с молекулами хлора). Пусть позитрон может образовывать с молекулой связанное (или виртуальное) состояние с энергией связи  $\mathcal{E}$ , близкой к нулю, так что  $\frac{\hbar}{\sqrt{2m\mathcal{E}}} \gg R$ . Сечение образования такого промежуточного квазистационарного состояния будет иметь резонансный характер, аннигиляция же может рассматриваться, как один из каналов распада этого состояния.

В результате сечения резонансной аннигиляции  $(\sigma_a)_{\text{рез}}$  для позитронов с энергией  $E$  дается формулой вигнеровского типа:

$$(\sigma_a)_{\text{рез}} = \sigma_s \frac{\Gamma_a}{\Gamma_s} = 4\pi \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{E + \mathcal{E}} \cdot \frac{\Gamma_a}{\sqrt{\mathcal{E}_0 E}}, \quad (81)$$

где  $\sigma_s$  — сечение упругого рассеяния;  $\Gamma_s$  и  $\Gamma_a$  — упругая и аннигиляционная парциальные ширины квазистационарного уровня,  $\mathcal{E}_0 \cong \frac{\hbar^2}{mR^2}$ .

При  $E \rightarrow 0$

$$\frac{(\sigma_a)_{\text{рез}}}{\sigma_D} = 7,42 \cdot 10^4 \frac{\Gamma_a}{Z_{\text{эфф}} \beta_0 \mathcal{E}}, \quad (82)$$

где  $\beta_0 = \sqrt{2\mathcal{E}_0/mc^2}$ , и при  $\tau_a = \hbar/\Gamma_a \approx 10^{-10}$  сек,  $\mathcal{E}_0 = 1$  эв,  $\mathcal{E} = 0,1$  эв,  $Z_{\text{эфф}} = 10$ , отсюда получается  $(\sigma_a)_{\text{рез}}/\sigma_D \approx 240$ , т. е. сечение резонансной аннигиляции может оказаться значительно больше дираковского.

После такой общей демонстрации возможно больших  $\sigma_a$  в работе [106] предлагается путь качественных оценок энергии уровня  $\mathcal{E}$  и отношения  $(\sigma_a)_{\text{рез}}/\sigma_D$ . В качестве потенциала взаимодействия позитрон — молекула при этом выбирается

$$V(r) = -\frac{1}{2} \frac{e^2 a_0^3 \alpha}{(R^2 + r^2)^2}, \quad (83)$$

т. е. достаточно простой и в то же время отражающий основные свойства взаимодействия заряженных частиц с молекулами потенциал.

Решение уравнения Шредингера с таким потенциалом может быть записано в виде:

$$r\psi(r) = \frac{R}{\sin \frac{1}{2} \pi b} \sqrt{x^2 + 1} \sin(\beta \operatorname{arctg} x), \quad (84)$$

где  $x = r/R$  и  $\beta = \sqrt{\alpha \left(\frac{a_0}{R}\right)^2 + 1}$ .

При  $\beta \approx 2$  возникает связанное состояние с энергией

$$\mathcal{E} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{32mR^2} (\beta - 2)^2, \quad (85)$$

причем

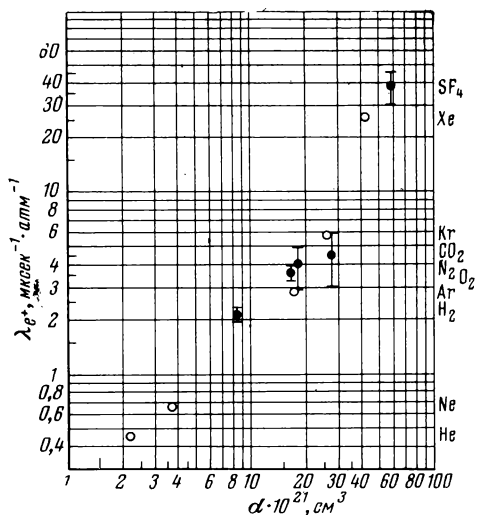
$$\frac{(\sigma_a)_{\text{рез}}}{\sigma_D} \approx |\psi(0)|^2 = \frac{\beta^2}{\sin^2 \frac{1}{2} \pi \beta}. \quad (86)$$

Для молекулы  $\text{CH}_4$ , например,  $R = 1,5\text{\AA}$  и  $\alpha = 17$ , откуда из (85)  $\mathcal{E} \approx 0,06$  эв, а из (86)  $\frac{(\sigma_a)_{\text{рез}}}{\sigma_D} = 24$  — в хорошем согласии

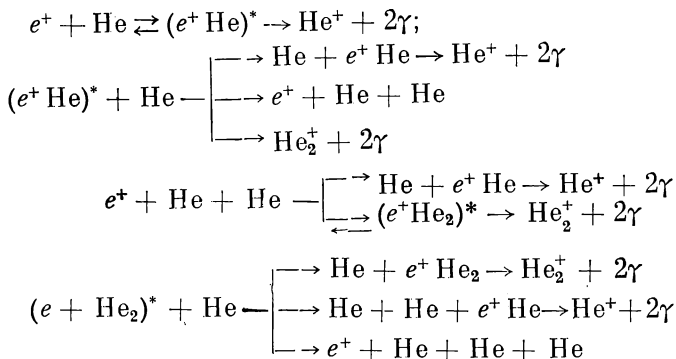
с опытом ( $(\sigma_a)_{\text{рез}}/\sigma_D = 20,3$  [105]). На основании изложенных соображений в [106] было предположено существование относительно сильного резонансного эффекта в ксеноне в отличие от других инертных газов. Приведенные в табл. 12 данные [28] подтверждают это предположение. В пользу «поляризованной модели» аномально сильной резонансной аннигиляции позитронов качественно свидетельствует и обнаруженная Осмоном [197] четкая корреляция между константой скорости аннигиляции медленных позитронов  $\lambda_1$  и поляризуемостью молекул газов (см. рис. 51). Экспериментальной проверке подлежат и другие следствия развитых в [106] представлений, а именно резкое увеличение сечений рассеяния медленных позитронов в газах с повышенными сечениями аннигиляции, а также уменьшение наблюдаемых сечений аннигиляции добавками газов, не образующих с позитроном связанного состояния (или просто при повышении давления) из-за разрушения слабо связанных состояний в соударениях ионов позитрон — молекула.

Среди других важнейших задач предстоящих исследований связанных состояний позитрона необходимо еще отметить изучение температурной зависимости разных параметров многокомпонентных временных спектров аннигиляции. Не только константа  $\lambda_1$ , но и длина «плеча»  $b$  может оказаться зависящей от температуры, хотя на первый взгляд этого, казалось бы, нельзя ожидать для замедления позитронов в области энергий порядка электронвольта и десятых долей электронвольта. В самом деле, не исключено, что даже в инертных газах в замедлении позитронов мо-

Рис. 51. Зависимость константы скорости аннигиляции медленных позитронов  $\lambda_1$  ( $\text{мксек}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ ) от поляризуемости молекул газов (выраженной в  $10^{-21}$  электростатических единиц)



жет играть роль не только упругое рассеяние, но и процессы типа:



в которых возможна гораздо более сильная передача энергии от позитронов к атомам гелия, чем при упругом рассеянии. Между тем скорость развала  $e^+ \text{He}$  или  $e^+ \text{He}_2$  может зависеть от температуры не только из-за изменения частоты соударений, но и благодаря наличию определенной энергии активации этих процессов. С тем большим основанием сказанное относится к потерям позитронами энергии за счет образования и развала «комплексов соударений» в многоатомных газах. Подобные исследования образования и развала связанных состояний позитронов в атомно-молекулярных системах оказываются, как и следовало ожидать,

близки к проблеме ингибирования образования позитрония и могут явиться интересным вкладом в химию высоких энергий. Вместе с тем изучение связанных состояний позитронов весьма интересно и для структурной химии, поскольку наличие позитронной оболочки в атомах и молекулах не только весьма своеобразно само по себе, но и дает возможность возникновения совершенно новых типов межатомных связей и образования неизвестных до сих пор молекул.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обсуждая различные аспекты физической химии позитрона и позитрония, мы не преследовали цели дать исчерпывающую сводку опубликованных результатов. Ученые, работающие над разнообразными применениями аннигиляции позитронов в физике твердого тела, химии, а в последнее время и в биологии, находят лишь в самом начале пути. Проблема изучения и использования аннигиляции позитронов развивается весьма быстро. Много новых публикаций появилось, в частности, в ходе составления нашего обзора, ограниченного, в основном, работами до 1967 г.

Во введении мы отмечали, что видим одну из основных задач этого обзора в обозначении возникающих проблем и путей дальнейших исследований. Комментарии по этим вопросам фигурировали почти во всех главах. Однако в заключение хотелось бы подытожить рассеянные по тексту замечания и кратко сформулировать, что же, по нашему мнению, принадлежит сейчас к числу наиболее актуальных задач развития физической химии позитрона и позитрония.

Применительно к свойствам атомов позитрония — это поиски его возбужденных состояний (прежде всего,  $2^3S_1$ ) и состояний возмущенных вследствие взаимодействия электрона и позитрона (порознь или как связанной системы) с окружающей средой. Примером таких гипотетических состояний может служить квазипозитроний, образуемый утяжеленными электроном и позитроном и характеризующийся аномальными временем жизни и магнитным тушением.

Взаимодействие позитронов и атомов позитрония с окружающей средой может проявляться не только в эффектах поляризации и возникновении областей повышенной или пониженной электронной плотности, не только в образовании химических соединений, где позитроний играет роль водородоподобного атома. Позитрон может давать и своеобразную атомную или молекулярную позитронную оболочку, может обеспечивать новый тип химической связи и образование доселе не известных молекул вроде  $e^+ \text{He}_2$ .

В поисках таких новых молекул, атомы которых связаны позитронной оболочкой, равно как и вообще для детальных исследований механизма замедления позитронов, образования и ту-

шения позитрония, возникновения и распада химических соединений позитрона и позитрония, необходимо сочетание различных методов исследования аннигиляции—особенно методов наблюдения временных спектров и корреляционных кривых аннигиляции (причем весьма перспективно создание единых установок, разграничивающих временные спектры различных компонент углового распределения). Проведение таких опытов в газовой фазе, особенно изучение вероятности образования позитрония и его тушения в смесях газов, должны дать характеристики ряда элементарных процессов химии высоких энергий, например, величины сечений рассеяния и прилипания медленных позитронов, сечений образования атомов позитрония, разнообразных его химических реакций и орто-пара-конверсии. В постановке экспериментов такого рода с медленными моноэнергетическими позитронами (типа молекулярно-спектроскопических исследований с медленными электронами) может оказаться особенно перспективным использование в качестве мощных позитронных источников различных электронных ускорителей (привлекательное и для ряда других задач, например, поисков  $2^3S_1$ -позитрония).

Для теории атомных столкновений большой интерес представляет сопоставление вероятности возбуждения вращательных, колебательных и электронных уровней электронным и позитронным ударом. Связь ингибирования образования позитрония с положением электронных уровней ингибиторов обуславливает задачу изучения корреляции между эффективностью ингибирования и радиационной стойкостью ингибиторов.

Сравнение характеристик аннигиляции в газах и в конденсированной фазе нужно использовать для установления роли потерь энергии замедляемых позитронов (а тем самым — и электронов) на коллективные взаимодействия.

Малость массы позитрония приводит не только к различию характера молекул  $HX$  (двухцентровые) и  $PsX$  (одноцентровые), не только к сильному различию частот нулевых колебаний и энергий диссоциации таких молекул, но и к специфическим кинетическим различиям между водородом и позитронием. Действительно, переходы электрона между позитронием и другим атомом нельзя рассматривать как адиабатические, не сопровождающиеся изменением расстояния между позитроном и ядром другого атома. Среди разных подходов к получению информации о кинетике реакций позитрония особый интерес представляет изучение температурной зависимости характеристик аннигиляции позитронов. В случае газов вариации температуры (как и наложение внешних электрических полей) помогут установить зависимость сечений различных элементарных процессов от скорости атомов позитрония или комплексов, включающих позитроны. Кроме того, характер температурной зависимости разных параметров аннигиляции в газовой фазе существен для установления того, тер-

мализованы ли атомы позитрония, для выяснения роли туннельного эффекта в реакциях позитрония, определения теплового эффекта его эндотермических реакций и, в конечном счете, для полного сравнения кинетики химических реакций атомов водорода и позитрония (а также еще одного «нового атома» — мюония). В случае растворов температурная зависимость параметров аннигиляции характеризует роль диффузионных факторов в тушении позитрония, сольватацию позитрония (а в какой-то мере и позитрона), его поведение в клетке растворителя.

Все эти данные представляют интерес для развития общей теории диффузии в жидкостях и химических реакций в растворах.

Чувствительность временных спектров и корреляционных кривых аннигиляции к фазовому состоянию вещества, к межмолекулярным взаимодействиям, к присутствию парамагнитных центров и других примесей ставит задачи развития позитронных методов изучения фазовых переходов, регистрации свободных радикалов (особенно в газах) и наблюдения делокализации спиновой плотности в сложных комплексных радикалах, наблюдения последствий радиационных воздействий (в газах и конденсированной фазе), анализа чистоты вещества и обнаружения различных дефектов кристаллических решеток. Специфический интерес представляет использование метода угловой корреляции  $\gamma$ -квантов для диагностики плазмы и для изучения импульсного распределения электронов в ориентированных цепях сопряжения или ароматических кольцах.

Как мы видим уже из приведенного — далеко не полного — перечня актуальных задач, их круг весьма велик и многообразен. Однако нарастающие темпы исследований аннигиляции позитронов и все более широкий интерес к этой проблеме со стороны представителей различных естественных наук заставляет надеяться, что ближайшие годы ознаменуются успешным решением перечисленных задач и возникновением новых — еще более интересных.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. D e u t s c h. Progr. Nucl. Phys., 3, 131 (1953).
2. S. de B e n e d e t t i, H. C. C o r b e n. Ann. Rev. Nucl. Sci., 4, 191 (1954).
3. Р. Е. Б е л л. — В сб. «Бета- и гамма-спектроскопия». Под ред. К. Зигбана. М., Физматгиз, 1959.
4. S. de B e n e d e t t i. Nuovo Cimento, 4, Suppl. 3, 1209 (1956).
5. S. B e r k o, F. L. H e r e f o r d. Rev. Mod. Phys., 28, 299 (1956).
6. R. A. F e r r e l l. Rev. Mod. Phys., 28, 308 (1956).
7. G. M. L e w i s. Atomics, 7, 33, 62, 100 (1956).
8. L. S i m o n s. Handb. der Physik, 34, 139 (1958).
9. L. A. P a g e. Rev. Mod. Phys., 31, 759 (1959).
10. P. R. W a l l a c e. Adv. Solid State Phys., 10, 1 (1960).
11. F. F. H e y m a n n. Endeavour., 20, 225 (1961).
12. J. H. G r e e n. Endeavour., 25, 16 (1966).
13. J. H. G r e e n, J. L e e. Positronium Chemistry. Academic Press, New York — London, 1964.
14. Proceedings of the Conference on Positron Annihilation held at Wayne State University, Detroit, Mich, USA, July 26—30, 1965, Edited by A. T. S t e w a r t, L. R o e l l i g. Academic Press, New York — London, 1967.
15. А. И. А х и e з e p, В. Б. Б e p e c t e ц к и й. Квантовая электродинамика, изд. второе. М., Физматгиз, 1959.
16. W. H e i t l e r. The Quantum Theory of Radiation. Clarendon Press, Oxford, 1954.
17. J. S c h e c h t e r. Phys. Rev., 132, 841 (1963).
18. D. C. L i u, W. K. R o b e r t s. Phys. Rev. Letters, 16, 67 (1966).
19. F. A. M. D i r a c. Proc. Camb. Phil. Soc., 26, 361 (1930).
20. A. O r e, J. L. P o w e l l. Phys. Rev., 75, 1696 (1949).
21. S. M o h o r o v i c i c. Astron. Nachr., 253, 94 (1934).
22. A. E. R u a r k. Phys. Rev., 68, 278 (1945).
23. J. M c G e r v e y, S. de B e n e d e t t i. Phys. Rev., 114, 495 (1959).
24. M. D e u t s c h. Phys. Rev., 82, 455 (1951).
25. M. D e u t s c h. Phys. Rev., 83, 866 (1951).
26. R. M. D r i s k o. Phys. Rev., 95, 611 (1954).
27. R. M. D r i s k o. Phys. Rev., 102, 1542 (1956).
28. A. B i s i, A. F i o r e n t i n i, E. G a t t i, L. Z a p p a. Phys. Rev., 128, 2195 (1962).
29. M. D e u t s c h, C. S. B r o w n. Phys. Rev., 85, 1047 (1952).
30. R. W e i n s t e i n, M. D e u t s c h, C. B r o w n. Phys. Rev., 94, 758 (1954).

31. R. Weinstein, M. Deutsch, C. Brown. Phys. Rev., 98, 223 (1955).
- 31a. E. D. Theriot, R. H. Beers, V. W. Hughes. Phys. Rev. Letters, 18, 767 (1967).
32. Л. Д. Ландау. ДАН СССР, 60, 207 (1948).
33. C. N. Yang. Phys. Rev., 77, 242 (1950).
34. Г. Бете, Э. Солпитер. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М., Физматгиз, 1960.
35. J. Pirene. Arch. Sci. Phys. Nat., 29, 121, 207 (1947).
36. В. Б. Берестецкий. ЖЭТФ, 19, 673, 1130 (1949).
37. R. A. Ferrell. Phys. Rev., 84, 858 (1951).
38. Н. А. Власов. Астрон. ж., 61, 893 (1964).
39. J. A. Wheeler. Ann. N. Y. Acad. Sci., 48, 219 (1946).
40. E. A. Hylleraas. Phys. Rev., 71, 491 (1947).
41. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич. Справочник «Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону». М., Изд-во АН СССР, 1962.
42. E. A. Hylleraas, A. Ore. Phys. Rev., 71, 493 (1947).
43. R. E. Green, R. E. Bell. Canad. J. Phys., 36, 1684 (1958).
44. W. Brandt, S. Berko, W. Walker. Phys. Rev., 120, 1289 (1960).
45. Чжан Ли. Вестник Ленинградского ун-та, № 4, 160 (1958).
- 45a. Чжан Ли. ЖЭТФ, 33, 280 (1957).
46. O. G. Ludwig, R. G. Parr. Theoret. Chim. Acta, 5, 440 (1966).
47. R. A. Ferrell. Phys. Rev., 110, 1355 (1958).
48. В. И. Гольданский. ДАН СССР, 124, 1261 (1959).
49. В. И. Гольданский. ДАН СССР, 127, 1037 (1959).
50. Э. Мелвин-Хьюз. Физическая химия. М., ИЛ, 1962.
51. E. J. Hart. Science, 146, 19 (1964).
52. В. И. Гольданский, А. В. Иванова, Е. П. Прокопьев, ЖЭТФ, 47, 659 (1964).
53. А. В. Иванова, Е. П. Прокопьев, ЖЭТФ, 48, 1155 (1965).
54. R. E. Green, R. E. Bell. Canad. J. Phys., 35, 398 (1957).
55. В. И. Гольданский, А. В. Куценко, М. И. Подгорецкий. Статистика отсчетов при регистрации ядерных частиц. М., Физматгиз, 1959.
56. J. A. Rich. Phys. Rev., 81, 140 (1951).
57. S. de Benedetti, R. Siegel. Phys. Rev., 85, 371 (1952).
58. S. de Benedetti, R. Siegel. Phys. Rev., 87, 235 (1952).
59. J. McGervey, S. de Benedetti. Phys. Rev., 114, 495 (1959).
- 59a. G. J. Celitans, J. H. Green. Proc. Phys. Soc., 83, 823 (1964).
60. J. Bell, G. J. Celitans, J. H. Green, S. J. Tao. Nucl. Instr. Meth., 37, 51 (1966).
61. M. Deutsch, E. Dulit. Phys. Rev., 84, 601 (1951).
62. F. F. Heymann, P. E. Osmon, J. J. Veit, W. F. Williams. Proc. Phys. Soc., 78, 1038 (1961).
63. T. A. Pond. Phys. Rev., 85, 489 (1952).
64. J. W. Shearer, M. Deutsch. Phys. Rev., 76, 462 (1949).
65. W. Dixon, L. Trainor. Phys. Rev., 97, 733 (1955).

66. R. E. Bell, R. Graham. *Phys. Rev.*, **90**, 644 (1953).
67. R. E. Green, R. E. Bell. *Nucl. Instrum.*, **3**, 127 (1958).
68. G. Present, A. Schwarzschild, I. Spirn, N. Wotherspoon. *Nucl. Instr. Meth.*, **31**, 74 (1964).
69. Z. Bay, V. P. Henri, H. Kanner. *Phys. Rev.*, **100**, 1197 (1955).
- 69a. T. Newton. *Phys. Rev.*, **78**, 490 (1950).
70. В. И. Гольданский, Т. А. Солоненко, В. П. Шантарович. *ДАН СССР*, **151**, 608 (1963).
71. D. A. L. Paul, R. L. Graham. *Phys. Rev.*, **106**, 16 (1956).
72. J. Weckerle, R. Stump. *Phys. Rev.*, **106**, 18 (1956).
73. I. Spirn, W. B. Brandt, G. Present, A. Schwarzschild. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **9**, 394 (1964).
- 73a. A. W. Sunyar. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **9**, 394 (1964).
74. S. J. Тао, J. H. Green. *Proc. Phys. Soc.*, **85**, 463 (1965).
75. W. Brandt, I. Spirn. *Phys. Rev.*, **142**, 231 (1966).
76. S. J. Тао, J. Bell, J. H. Green. *Proc. Phys. Soc.*, **83**, 453 (1964).
77. Н. А. Власов, Е. А. Цирельсон. *ДАН СССР*, **59**, 879 (1948).
78. И. Я. Померанчук. *ЖЭТФ*, **19**, 183 (1949).
79. S. de Benedetti, C. Cowan, W. Konneker, H. Primakoff. *Phys. Rev.*, **77**, 205 (1950).
- 79a. L. G. Lang, S. de Benedetti. *Phys. Rev.*, **108**, 914 (1957).
80. П. У. Арифов, В. И. Гольданский, Ю. С. Саясов. *Физика твердого тела*, **6**, 3118 (1964).
81. A. T. Stewart. *Phys. Rev.*, **99**, 594 (1955).
82. R. L. de Zafra, W. T. Joynner. *Phys. Rev.*, **112**, 19 (1958).
83. R. L. de Zafra. *Phys. Rev.*, **113**, 1547 (1959).
84. G. Трумпу. *Phys. Rev.*, **118**, 668 (1960).
85. В. И. Гольданский, Б. Г. Егиазаров, В. П. Шантарович. В сб. «Физика элементарных частиц». М., Атомиздат, 1966, стр. 48—58.
86. J. E. Jackson, J. D. McGervey. *J. Chem. Phys.*, **38**, 300 (1963).
87. F. Rohrich, B. C. Carlson. *Phys. Rev.*, **93**, 38 (1954).
88. J. D. Craggs, H. S. W. Massey. *Handb. der Physik*, **37**, 314 (1959).
89. S. J. Тао, J. H. Green, G. J. Celitans. *Proc. Phys. Soc.*, **81**, 1091 (1963).
90. C. Mohr. *Proc. Phys. Soc.*, **68**, 342 (1955).
91. H. Massey. C. Mohr. *Proc. Phys. Soc.*, **67**, 695 (1954).
92. H. Massey, A. Moussa. *Proc. Phys. Soc.*, **77**, 811 (1961).
93. P. G. Burke, K. Smith. *Rev. Mod. Phys.*, **34**, 458 (1962).
94. I. M. Cheshire. *Proc. Phys. Soc.*, **83**, 227 (1964).
95. R. J. Drachman. *Phys. Rev.*, **144**, 25 (1966).
96. R. J. Drachman. *Phys. Rev.*, **150**, 10 (1966).
97. H. S. W. Massey. См. [14].
- 97a. В. Н. Branden, Z. Jundi. Preprint, 1967.
- 97b. М. Гмитро. Отчет Института ядерных исследований АН Чехословакии. ÚJV, 1060 (1964).
98. A. Ore. *Univ. Berg. Arb. Naturwit. Rekke. No. 9*, (1949).
99. S. Marder, V. W. Hughes, C. S. Wu, W. Bennett. *Phys. Rev.*, **103**, 1258 (1956).

100. W. B. Teutsch, V. W. Hughes. Phys. Rev., **103**, 1266 (1956).
101. M. Heinberg, L. A. R age. Phys. Rev., **107**, 1589 (1957).
102. F. E. Obenshain, L. A. R age. Phys. Rev., **125**, 573 (1962).
103. S. de Benedetti, R. Siegel. Phys. Rev., **94**, 955 (1954).
104. C. R. Bowman, W. D. Miller. J. Chem. Phys., **42**, 681 (1965).
- 104a. A. Kuppermann, L. M. Raff. Disc. Faraday Soc., **35**, 30 (1963).
- 104б. E. Wigner. Rev., **73**, 1002 (1948).
- 104в. А. И. Базь. ЖЭТФ, **33**, 923 (1957).
- 104г. А. И. Базь, В. И. Гольданский. ДАН СССР (в печати, 1968).
105. D. A. L. Paul, L. Saint-Pierre. Phys. Rev. Letters, **11**, 493 (1963).
106. V. I. Goldanskii, Yu. S. Sayasov. Phys. Letters, **13**, 300 (1964), ЖЭТФ, **47**, 1995 (1964).
107. Сб. «Атомные и молекулярные процессы». Под ред. Д. Бейтса. М., «Мир», 1964.
108. Н. С. Бучельникова. УФН, **65**, 351 (1958).
109. L. Roellig. См. [14].
- 109a. L. O. Roellig, T. M. Kelly. Phys. Rev. Letters, **18**, 387 (1967).
110. C. Y. Leung, D. A. L. Paul. См. [14].
111. G. J. Celitans, J. H. Green. Proc. Phys. Soc., **82**, 1002 (1964).
112. W. A. Falk, G. Jones. Canad. J. Phys., **42**, 1751 (1964).
113. А. Д. Мокрушин, В. И. Гольданский, ЖЭТФ, **53**, 478 (1967).
114. C. R. Hatcher, W. E. Millett, Z. Brown. Phys. Rev., **111**, 12 (1958).
- 114a. C. R. Hatcher, W. E. Millett. Phys. Rev., **112**, 1924 (1958).
- 114б. C. R. Hatcher, T. W. Falconer, W. E. Millett. J. Chem. Phys., **32**, 28 (1960).
115. C. R. Hatcher. J. Chem. Phys., **35**, 2266 (1961).
116. S. Berko, A. J. Zuchelli. Phys. Rev., **102**, 724 (1956).
117. H. S. Landes, S. Berko, A. J. Zuchelli. Phys. Rev., **103**, 828 (1956).
118. J. H. Ormrod, B. G. Hogg. J. Chem. Phys., **34**, 624 (1961).
119. D. P. Kerr, B. G. Hogg. J. Chem. Phys., **36**, 2109 (1962).
120. E. Germagnoli, G. Poletti, G. Randone. Phys. Rev., **141**, 419 (1966).
121. Л. П. Залукаев, Б. П. Викип, Л. П. Перфильев. Биофизика, **11**, 18 (1966).
122. M. Bertolaccini, A. Bisi, L. Zappa (Preprint, 1966).
123. H. Horstmann. J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 1191 (1965).
124. V. V. Vojevodsky, Yu. N. Molin. Rad. Research, **17**, 366 (1962).
- 124a. S. J. Tao, J. Lee. Bull. Am. Phys. Soc., **12**, (1967).
125. R. Graham, A. T. Stewart. Canad. J. Phys., **32**, 678 (1954).
126. L. A. Page, M. Heinberg, J. Wallace, T. Trout. Phys. Rev., **98**, 206 (1955).
127. L. A. Page, M. Heinberg, J. Wallace, T. Trout. Phys. Rev., **99**, 665 (1955).
128. L. A. Page, M. Heinberg. Phys. Rev., **102**, 1545 (1956).
129. R. T. Wagner, F. L. Hereford. Phys. Rev., **99**, 593 (1955).

130. C. Cottini, G. Fabri, E. Gatti, E. Germagnoli. *Nuovo Cimento*, **14**, 454 (1959).
131. C. Cottini, G. Fabri, E. Gatti, E. Germagnoli. *J. Phys. Chem. Solids*, **17**, 65 (1960).
132. P. Colombino, S. de Benedetti, I. Degregori, L. Trossi. *Nuovo Cimento*, **8**, 508 (1958).
133. R. Stump. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **2**, 173 (1957).
134. P. R. Wallace. *Phys. Rev.*, **100**, 738 (1955).
135. G. A. Henderson, W. E. Millett. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **7**, 120 (1962).
136. R. K. Wilson, P. O. Johnson, R. Stump. *Phys. Rev.*, **129**, 2091 (1965).
137. H. C. Clarke, B. G. Hogg. *J. Chem. Phys.*, **37**, 1898 (1962).
138. B. C. Groseclose, G. D. Loper. *Phys. Rev.*, **137**, (A), 939 (1965).
139. G. Fabri, E. Germagnoli, G. Randone. *Phys. Rev.*, **130**, 204 (1962).
140. T. M. Kelly, K. F. Canter, L. O. Roellig. *Phys. Letters*, **18**, 115 (1965).
141. I. K. MacKenzie, B. T. A. McKee. *Canad. J. Phys.*, **44**, 435 (1966).
142. G. Fabri, E. Germagnoli, G. Randone. *Phys. Letters*, **3**, 6 (1962).
143. G. McGervey, V. F. Valters. *Phys. Rev. Letters*, **13**, 408 (1964).
- 143a. F. H. H. Hsu, C. S. Wu. *Phys. Rev. Letters*, **18**, 889 (1967).
144. G. Fabri, E. Germagnoli. *Nuovo Cimento*, **23**, 572 (1962).
- 144a. S. J. Tao, J. Lee. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **12**, 535 (1967).
145. G. Chandra, V. G. Kulkarni, R. G. Lagu, A. V. Patankar, B. V. Thosar. *Phys. Letters*, **16**, 40 (1965).
146. G. Chandra, V. G. Kulkarni, R. G. Lagu, B. V. Thosar. *Phys. Letters*, **19**, 201 (1965).
147. B. V. Thosar, V. G. Kulkarni, R. G. Lagu, G. Chandra. *Phys. Letters*, **21**, 647 (1966).
148. G. Fabri, G. Poletti, G. Randone. *Phys. Rev.*, **151**, 356 (1966).
149. A. Bisi, F. Bisi, A. Fasana, L. Zappa. *Phys. Rev.*, **122**, 1709 (1961).
150. A. Bisi, A. Fasana, L. Zappa. *Phys. Rev.*, **124**, 1487 (1961).
151. P. Colombino, B. Fiscella, L. Trossi. *Nuovo Cimento*, **38**, 707 (1965).
152. G. Fabri, E. Germagnoli, I. F. Quercia, E. Turrisi. *Nuovo Cimento*, **30**, 21 (1963).
153. P. Colombino, I. Degregori, L. Mayrone, L. Trossi, S. de Benedetti. *Phys. Rev.*, **119**, 1665 (1960).
154. P. Colombino, I. Degregori, L. Mayrone, L. Trossi, S. de Benedetti. *Nuovo Cimento*, **18**, 632 (1960).
155. G. D. Cole, W. W. Walker. *J. Chem. Phys.*, **42**, 1692 (1955).
156. V. I. Goldanskii. *Cm.* [14].
157. J. Wheatley, D. Halliday. *Phys. Rev.*, **87**, 235 (1952).
158. T. A. Pond, R. H. Dicke. *Phys. Rev.*, **85**, 489 (1952).
159. V. Hughes, S. Marder, C. Wu. *Phys. Rev.*, **98**, 1840 (1955).
160. V. L. Telegdi, J. C. Sens, D. D. Yovanovich, S. D. Warshaw. *Phys. Rev.*, **104**, 867 (1956).



161. S. D. Warschaw. Phys. Rev., 108, 713 (1957).
162. D. Freitag, K. Ziock. Z. Phys., 153, 124 (1958).
163. G. Iaci, I. F. Quercia, E. Turrisi, Nuovo Cimento, 24, 746 (1962).
164. G. Fabri, G. Poletti, G. Randone. Phys. Rev., 135 (A), 80 (1964).
165. A. Bisi, A. Fiorentini, L. Zappa. Phys. Rev., 134 (A), 328 (1964).
166. A. Gainotti, E. Germagnoli, G. Schianchi, L. Zecchina. Nuovo Cimento, 32, 880 (1964).
167. A. Gainotti, E. Germagnoli, G. Schianchi, L. Zecchina. Phys. Letters, 13, 9 (1964).
168. C. Bussolati, L. Zappa. Phys. Rev., 136 (A), 657 (1964).
169. A. Bisi, C. Bussolati, S. Cova, L. Zappa. Phys. Rev., 141, 348 (1966).
170. M. Bertolaccini, C. Bussolati, L. Zappa. Phys. Rev., 139 (A), 696 (1966).
171. S. M. Neamtan, R. I. Verrall. Phys. Rev., 134 (A), 1254 (1964).
172. A. Bisi, A. Fiorentini, L. Zappa. Phys. Rev., 131, 1023 (1963).
173. S. Kahana. См. [14].
174. E. J. Woll, K. L. Rose. Phys. Rev., 145, 268 (1966).
175. В. И. Гольданский, Е. П. Прокопьев. Письма ЖЭТФ, 4, 422 (1966).
176. С. И. Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов. М.—Л., Гостехиздат, 1951.
177. A. T. Stewart, J. Shand. Phys. Rev. Letters, 16, 67 (1966).
178. C. K. Majumdar. Phys. Rev., 149, 406 (1966).
179. D. R. Hamann. Phys. Rev., 146, 277 (1966).
180. T. B. Daniel, R. Stump. Phys. Rev., 115, 1599 (1959).
181. B. G. Duff, F. F. Heymann. Proc. Roy. Soc., 270, 517 (1962).
182. G. J. Celitans, S. J. Tao, J. H. Green. Proc. Phys. Soc., 83, 833 (1964).
183. D. C. Liu, W. K. Roberts. J. Phys. Chem. Solids, 23, 1337 (1962).
184. R. A. Ferrell. Phys. Rev., 108, 167 (1957).
185. P. A. Frazer. Proc. Phys. Soc., 79, 721 (1962).
186. P. A. Frazer, M. Kraidy. Proc. Phys. Soc., 89, 533 (1966).
187. G. E. Manuzio. Nuovo Cimento, 42 (B), 341 (1966).
188. G. E. Manuzio, C. Rizzuto. Nuovo Cimento, 43 (B), 166 (1966).
189. H. C. Khare, P. R. Wallace, G. G. Bach, A. Chodos. Canad. J. Phys., 42, 1522 (1964).
190. А. С. Базина, К. А. Баскова, Б. С. Желепов, М. А. Долгобородова. Изв. АН СССР, серия физ., 22, 968 (1958).
191. К. А. Баскова, Б. С. Желепов. Изв. АН СССР, серия физ., 20, 951 (1956).
192. D. C. Liu, W. K. Roberts. Phys. Rev., 130, 2322 (1963).
- 192a. D. C. Liu, W. K. Roberts. Phys. Rev., 132, 1633 (1963).
193. D. A. L. Paul. Canad. J. Phys., 36, 640 (1958).
194. B. Gittelman, E. P. Dulit, M. Deutsch. Bull. Am. Phys. Soc., 1, 69 (1956).
195. L. Simons. Phys. Rev., 90, 165 (1953).
196. S. J. Tao. Phys. Rev. Letters, 14, 935 (1965).

- 196a. В. И. Гольданский, А. Д. Мокрушин. Химия высоких энергий, 2, 93 (1968).
197. P. E. O s m o n. Phys. Rev., 140, (A), 8 (1965).
- 197a. В. И. Гольданский, А. Д. Мокрушин, А. О. Татур. Химия высоких энергий, 2, № 6 (1968).
198. B. A. Thrush. In: «Progress of Reaction Kinetics», vol. 3, Editor G. P o r t e r. Pergamon Press, 1965, p. 63—96.
199. T. A. P o n d. Phys. Rev., 93, 478 (1954).
200. T. A. P o n d. Phys. Rev., 94, 758 (1954).
201. D. A. P a u l. Canad. J. Phys., 37, 1059 (1959).
202. В. Н. Кондратьев. Успехи химии, 34, 2081. (1965).
203. J. L e e, G. J. C e l i t a n s. J. Chem. Phys., 42, 437 (1965).
204. J. L e e, G. J. C e l i t a n s. J. Chem. Phys., 44, 2506 (1966).
205. J. L e e, G. J. C e l i t a n s. См. [14].
206. W. R. W a r e. J. Phys. Chem., 66, 455 (1962).
207. D. P. K e r r, A. M. C o o p e r, B. G. H o g g. Canad. J. Phys., 43, 963 (1965).
208. W. E. M i l l e t t, L. H. D i e t e r m a n, J. C. T h o m p s o n. См. [14].
209. P. G. V a r l a s h k i n, A. T. S t e w a r t. Phys. Rev., 148, 459 (1966).
210. A. H e l d, S. K a h a n a. Canad. J. Phys., 42, 1908 (1964).
211. B. G. H o g g, T. S u t h e r l a n d, D. A. L. P a u l, J. H o d g i n s. J. Chem. Phys., 25, 1082 (1956).
212. G. P o r t e r, M. R. W r i g h t. Disc. Faraday Soc., 27, 18 (1959).
213. J. D. M c G e r v e y, H. H o r s t m a n, S. d e B e n e d e t t i. Phys. Rev., 124, 1113 (1961).
214. В. И. Гольданский, О. А. Карпунин, Г. Г. Петров. ЖЭТФ, 39, 1477 (1960).
215. В. И. Гольданский, В. Г. Фирсов, В. П. Шантарович. ДАН СССР, 155, 635 (1964).
216. J. P. S w e e t, J. K. T h o m a s. J. Phys. Chem., 68, 1363 (1964).
217. H. A. S c h w a r z. J. Phys. Chem., 67, 2827 (1963).
218. E. R a b i n o v i t c h. Trans. Faraday Soc., 30, 120 (1934).
219. R. M. N o y e s. In: «Progress of Reaction Kinetics», vol. 1. Editor G. P o r t e r. Pergamon Press., 1961, p. 129.
220. Е. Колдин. Быстрые реакции в растворах. М., «Мир», 1966.
221. A. M. N o r t h. The Collision Theory of Chemical Reactions in Liquids. Methuen a. Co — John Wiley and Sons, London — New York, 1964.
222. В. И. Гольданский, В. Г. Фирсов, В. П. Шантарович. Кинетика и катализ, 6, 564 (1965).
223. П. И. Долин, А. В. Егуннов. ДАН СССР, 154, 1153 (1964).
224. А. В. Егуннов, П. И. Долин. ДАН СССР, 148, 140 (1963).
225. В. П. Шантарович, В. И. Гольданский, Ю. Н. Молин, В. П. Перминов, Г. И. Скубневская. Изв. АН СССР (сер. хим.), № 10, 2188, (1967).
- 225a. Г. И. Скубневская, Е. Е. Засев, Р. И. Зусман, Ю. Н. Молин. ДАН СССР, 170, 386 (1966).
- 225б. В. И. Гольданский, В. П. Шантарович. ДАН СССР (в печати (1968)).

226. R. Paulin. J. Ambrosino, I. de Phys. **29**, 263 (1968).
- 226a. W. S. Smith. J. Chem. Phys., **11**, 110 (1943).
- 226b. M. Green, K. R. Jennings, J. W. Linnett, D. Schopfeld. Trans. Faraday Soc., **55**, 2152 (1959).
227. J. W. M. D u M o n d, D. A. L i n d, B. B. W a t s o n. Phys. Rev., **75**, 1226 (1949).
228. A. T. S t e w a r t. Cm. [14].
229. S. B e r k o. Cm. [14].
- 229a. B. Л. С е д о в. УФН, **94**, 417 (1968).
230. A. T. S t e w a r t. Canad. J. Phys., **35**, 168 (1957).
231. G. L e e - W h i t i n g. Phys. Rev., **97**, 1557 (1955).
- 231a. S. M. K i m, A. T. S t e w a r t, J. P. C a r b o t t e. Phys. Rev., Letters, **18**, 385 (1967).
232. A. J. Z u c h e l l i, T. G. H i c k m a n. Phys. Rev., **136** (A), 1728 (1964).
233. S. S. H a n n a, R. S. P r e s t o n. Phys. Rev., **109**, 716 (1958).
234. W. D. M c G l i n n. Nuovo Cimento, **22**, 225 (1961).
235. I. L o v a s. Nucl. Phys., **17**, 279 (1960).
236. P. E. M i j n a r e n d s, L. H a m b r o. Phys. Letters, **10**, 272 (1964).
237. S. B e r k o, J. Z u c k e r m a n. Phys. Rev. Letters, **13**, 339 (1964).
238. B. Л. С е д о в. ЖЭТФ, **48**, 1200 (1965).
239. T. W. M i h a l i s i n, R. D. P a r k s. Phys. Letters, **21**, 610 (1966).
- 239a. T. W. M i h a l i s i n, R. D. P a r k s. Phys. Rev. Letters, **18**, 210 (1967).
240. D. R. G u s t a f s o n, G. T. B a r n e s. Phys. Rev. Letters, **18**, 3 (1967).
241. A. W. O v e r h a u s e r. Phys. Rev. Letters, **13**, 190 (1964).
242. D. R. G u s t a f s o n, A. R. M a c k i n t o s h, D. J. Z a f f a r a n o. Phys. Rev. **130**, 1455 (1963).
243. A. T. S t e w a r t, J. H. K u s m i s s, R. H. M a r c h. Phys. Rev., **132**, 495 (1963).
244. D. P. G u s t a f s o n, A. R. M a c k i n t o s h. Phys. Letters, **5**, 234 (1963).
245. S. B e r k o, R. E. K e l l e y, J. S. P l a s k e t t. Phys. Rev., **106**, 824 (1957).
246. D. P. K e r r, S. Y. C h u a n g, B. G. H o g g. Molec. Phys., **10**, 13 (1965).
247. C. A. C o u l s o n, W. E. D u n c a n s o n. Proc. Cambr. Phil. Soc., **37**, 406 (1941).
248. W. B r a n d t, L. E d e r, S. L u n d q v i s t. Phys. Rev., **142**, 165 (1966).
249. A. T. S t e w a r t, R. H. M a r c h. Phys. Rev., **122**, 75 (1961).
250. A. T. S t e w a r t, J. B. S h a n d, J. J. D o n a g h y, J. H. K u s m i s s. Phys. Rev., **128**, 118 (1962).
251. S. B e r k o. Phys. Rev., **128**, 2166 (1962).
252. S. B e r k o, J. S. P l a s k e t t. Phys. Rev., **112**, 1877 (1958).
253. R. W. W i l l i a m s, T. L. L o u c k s, A. R. M a c k i n t o s h. Phys. Rev. Letters, **16**, 168 (1966).
254. T. L. L o u c k s. Phys. Rev., **144**, 504 (1966).

255. L. G. Lang, N. C. Hien. *Phys. Rev.*, **110**, 1062 (1958).
256. И. Я. Дехтяр, В. С. Михаленков. *ДАН СССР*, **133**, 60 (1960).
- 256а. И. Я. Дехтяр, В. С. Михаленков. *ДАН СССР*, **136**, 63 (1961).
257. И. Я. Дехтяр, В. С. Михаленков. *ДАН СССР*, **140**, 1293 (1960).
258. P. Colombino, B. Fiscella, L. Trossi. *Nuovo Cimento*, **31**, 950 (1964).
259. A. Agodi, I. Quercia, E. Turrisi. *Nuovo Cimento*, **33**, 1488 (1964).
260. J. C. Erskine, J. D. McGervey. *Phys. Rev.*, **151**, 615 (1966).
261. М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов. *Физика металлов и металловедение*, **7**, 151 (1959).
262. K. L. Rose, S. de Benedetti. *Phys. Rev.*, **138** (A), 927 (1965).
263. И. Я. Дехтяр, Д. А. Левина, В. С. Михаленков. *ДАН СССР*, **156**, 795 (1964).
- 263а. И. Я. Дехтяр, В. С. Михаленков, С. Г. Сахарова. *ДАН СССР*, **168**, 785 (1966).
- 263б. А. А. Адаменко, И. Я. Дехтяр, В. С. Михаленков. *ДАН СССР* (в печати).
264. И. Я. Дехтяр, С. Г. Литовченко, В. С. Михаленков. *ДАН СССР*, **147**, 1332 (1962).
- 264а. K. Fujiwara, O. Sueoka. *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 1947 (1966).
- 264б. K. Fujiwara, O. Sueoka, T. Imura. *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 2738 (1966).
265. Ч. Уэрт, Р. Томсон. *Физика твердого тела*. М., «Мир», 1966.
266. В. И. Гольданский. В сб. «Некоторые вопросы теории физического эксперимента при исследовании газового разряда», вып. 3. М., Атомиздат, 1961, стр. 120—121.
- 266а. Б. Г. Егиазаров, Л. А. Максимов, А. А. Сазыкин. В сб. «Некоторые вопросы теории физического эксперимента при исследовании газового разряда», вып. 3. М., Атомиздат, 1961, стр. 114—120.
267. И. Н. Топтыгин. *ЖЭТФ*, **43**, 1031 (1962).
- 267а. И. Н. Топтыгин. *Ж. техн. физ.*, **34**, 645 (1964).
268. A. Oge. *Univ. i Bergen Arbok. Naturvitenskar. Rekke No 5* (1952).
269. А. А. Ткаченко. *Вестник Ленинградского ун-та, серия физ. хим.*, **22**, 167 (1958).
270. В. П. Шмелев. *ЖЭТФ*, **37**, 458 (1959).
271. В. П. Шмелев. *ЖЭТФ*, **38**, 1528 (1960).
272. S. M. Neamtan, G. Dargewuch, G. Oczkowski. *Phys. Rev.*, **126**, 193 (1962).
- 272а. C. F. Lebeda, D. M. Schrader. *Phys. Rev.* (in press. 1968).
- 272б. A. Gainotti, C. Ghezzi, M. Manfredi, L. Zecchina. *Phys. Lett.*, **25** (A), 316 (1967).
- 272в. C. Bussolati, A. Dupasquier, L. Zappa. *Nuovo Cim.*, **52** (B), 529 (1967).
- 272г. В. И. Гольданский, Ф. И. Далидчик, Г. К. Иванов. *Химия высоких энергий* (в печати).
273. A. Oge. *Phys. Rev.*, **73**, 1313 (1948).
274. Динь Ван Хоанг. *ЖЭТФ*, **49**, 630 (1965).
275. Динь Ван Хоанг. *Теор. exper. химия*, **2**, 260 (1966).
276. R. Bell, M. Jorgenson, *Canad. J. Phys.*, **38**, 652 (1960).

- 277. H. W. K u g e l, E. G. F u n k, J. W. M i h e l i c h. Phys. Letters, **20**, 364 (1966).
- 278. G. M. L e w i s, A. T. G. F e r g u s o n. Phil. Mag., **44**, 1011 (1953).
- 279. J. H. G r e e n, S. J. T a o. J. Chem. Phys., **39**, 3160 (1963).
- 280. W. A. F a l k, G. J o n e s, Bull. Am. Phys. Soc., **8**, 482 (1963).
- 281. D. A. L. P a u l. Proc. Phys. Soc., **84**, 563 (1964).
- 282. W. A. F a l k, P. H. R. O r t h, G. J o n e s. Phys. Rev. Letters, **14**, 447 (1965).
- 283. P. E. O s m o n. Phys. Rev., **138** (B), 216 (1965).
- 284. L. O. R o e l l i g, T. M. K e l l y. Phys. Rev. Letters, **15**, 746 (1965).
- 285. C. B u s s o l a t i, S. C o v a, L. Z a p p a. Preprint. Istituto di Fisica del Politecnico di Milano, Italia, July 1966.



## О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение . . . . .	3
Г л а в а I.	
Позитрон. Характеристики аннигиляции . . . . .	6
Г л а в а II.	
Позитроний — основные физические и химические свойства . . . . .	13
Г л а в а III.	
Основные экспериментальные методы наблюдения аннигиляции позитронов . . . . .	26
Г л а в а IV.	
Замедление позитронов до стадии образования позитрония. Щель Оре . . . . .	47
Г л а в а V.	
Химическое ингибирование образования позитрония . . . . .	58
Г л а в а VI.	
Влияние фазовых переходов на время жизни позитронов и образование позитрония. Модель свободного объема и роль межмолекулярных взаимодействий. Аномалии магнитного тушения позитрония . . . . .	75
Г л а в а VII.	
Тушение позитрония — pick-off-аннигиляция, химические реакции и конверсия. Роль диффузионных факторов . . . . .	101
Г л а в а VIII.	
Аннигиляция позитронов в квазисвободных соударениях с электронами и угловая корреляция аннигиляционных $\gamma$ -квантов . . . . .	132
Г л а в а IX.	
Связанные состояния позитронов в атомно-молекулярных и ионных системах . . . . .	145
Заключение . . . . .	161
Литература . . . . .	164

*Виталий Иосифович Гольдманский*

**Физическая химия позитрона и позитрония**

*Утверждено к печати  
ордена Ленина Институтом химической физики  
Академии наук СССР*

*Редактор Г. В. Карачевцев*

*Художник В. А. Медников*

*Технический редактор О. М. Гуськова*

Сдано в набор 22/IV 1968 г. Подписано к печати 20/IX 1968 г.

Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага № 2. Усл. печ. л. 11

Уч.-изд. л. 10,4. Тираж 2 300 экз. Т-13649. Тип вак. 545

Цена 65 коп.

Издательство «Наука»

Москва, К-62, Подсосенский пер., 21


---

2-я типография издательства «Наука»

Москва, Г-99, Шубинский пер., 10



ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
10	Ф-ла (6)	$\sqrt{1 - \frac{V}{c^2} \sin \tilde{\theta}}$	$\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2} \sin \tilde{\theta}}$
22	10 св.	$\sigma_{pnv}$	$\sigma_p n v$
46	10 см.	$\cdot 10^{12}$	$\cdot 10^{-12}$
79	Рис. 30	«Исключительный»	«Исключенный»
82	Ф-ла (54)	$\frac{1}{\tau^2}$	$\frac{1}{\tau_2}$
84	9 см.	$\left[ \frac{v_{\text{крит}}^*}{v^*} \right]$	$\left[ - \frac{v_{\text{крит}}^*}{v^*} \right]$
85	Подпись к рис. 35	$\tau -$	$\tau_p =$
89	Ф-ла (59)	$\frac{1}{\tau^2}$	$\frac{1}{\tau_2}$
91	3 св.	дозирующие	допирующие
91	15 см.	$25^\circ \text{C}$	$-25^\circ \text{C}$
102	18 см.	$(1,8 \pm 2,1)$	$(1,8 \div 2,1)$
117	Подпись к рис. 43	$\tau_2 = 8 \text{ нсек}$	$\tau_2 = 1,8 \text{ нсек}$
125	Подпись к рис. 44	полимеридин	ниперидин
135	Подпись к рис. 147, 2 св.	) [80] —	[80]) — 
143	18—17 см.	Ni, Mn	Ni <sub>3</sub> Mn
155	18 св.	$10^{-16}$	$\cdot 10^{-16} \lambda T$
157	Ф-ла (81)	$= \frac{\hbar^2}{\Gamma_s} =$	$= 4\pi \cdot$

65 2.



MS. ATEALOTEC «HAYK»