

Chemie des Positrons und Positroniums^[1]

Von Hans J. Ache^[1]

In diesem Fortschrittsbericht werden Eigenschaften und Verhaltensweisen des Positrons („positives Elektron“, Anti-Elektron) sowie des Positroniums – eines „Wasserstoff-Atoms“, das statt eines Protons ein Positron enthält – unter dem Aspekt des Chemikers betrachtet. An Beispielen wird die Entwicklung der Positronium-Chemie – in wässriger Lösung, in der gasförmigen, flüssigen und festen Phase – mit ihren Problemen und Möglichkeiten vor Augen geführt.

1. Einleitung

Die Reaktionen des Wasserstoffatoms sowie des Protons sind in unzähligen Arbeiten untersucht worden und wohl jedem Chemiker geläufig. Weitgehend bekannt sind auch die Reaktionen des Deuteriums und des Tritiums, der schweren Wasserstoff-Isotope mit der Masse 2 bzw. 3, die vielfach als „markierte“ Wasserstoffatome zum Studium von Reaktionsmechanismen etc. verwendet werden.

Weniger bekannt dürfte hingegen sein, daß ein „Atom“ existiert, das als ein Analogon des Wasserstoffatoms betrachtet werden kann, in welchem jedoch das Proton durch ein Positron ersetzt ist, und das somit das leichteste Isotop des Wasserstoffs repräsentiert. Dieses Teilchen, Positronium genannt, hat eine sehr begrenzte Lebensdauer – in der Größenordnung von 10^{-7} bis 10^{-10} s – bevor es unter Aussendung von zwei oder drei Photonen „zerstrahlt.“

Daß es sich trotz dieser geringen Lebensdauer, die keine konventionelle Produktanalyse wie z. B. bei den Reaktionen von Deuterium oder Tritium zuläßt, hervorragend als „markiertes“ Wasserstoffatom zur Untersuchung chemischer und physikalischer Vorgänge in Materie eignet, ist darauf zurückzuführen, daß seine Lebensdauer und der Mechanismus seines Vernichtungsprozesses durch die chemische und physikalische Beschaffenheit der Umgebung bestimmt werden. Der Positron-Elektron-Vernichtungsprozeß gehört zu den wenigen bisher bekannten Kernprozessen, deren Verlauf in charakteristischer Weise von der chemischen und physikalischen Struktur der Umgebung abhängt. Diese Elementarteilchen können so ihrerseits als nukleare Sonden dienen und eine Vielfalt von Informationen über die Eigenschaften der umgebenden Materie liefern.

Im wesentlichen sind es zur Zeit vier Kernprozesse, die solche Bedingungen erfüllen: 1. der Mößbauer-Effekt; 2. der Positron-Elektron-Vernichtungsprozeß; 3. die Winkelverteilung zwischen zwei aufeinanderfolgenden γ -Quanten bei der Ausstrahlung von γ -Kaskaden; sowie 4. die Myon-Depolarisation und Myonium-Bildung.

Während z. B. der Mößbauer-Effekt bereits seit mehreren Jahren ein fester Bestandteil der analytischen Chemie ist, ist die Rolle, die das Positron oder das Positronium bei der Lösung chemischer Probleme spielen kann, noch weitge-

hend unbekannt. Im folgenden soll deshalb besonders auf die physikalisch-chemischen Aspekte der Wechselwirkung zwischen Positron und Materie näher eingegangen und die Bedeutung dieser neuen nuklearen Methode für die Chemie anhand einiger Beispiele demonstriert werden^[2–5]. Die Tatsache, daß in vielen Fällen vor der endgültigen Vernichtung des Positrons ein Positronium-Atom als Zwischenprodukt auftritt, ermöglicht zudem das Studium einer Reihe von interessanten Reaktionen dieses ungewöhnlichen „Atoms“.

2. Vernichtung des „freien“ Positrons

Das Positron, manchmal auch als positives Elektron oder Anti-Elektron bezeichnet, besitzt die gleiche Masse und elektrische Ladung wie das Elektron, jedoch mit positivem Ladungsvorzeichen. Sein Spin ist wie der des Elektrons $1/2 \hbar$, es gehört zur Klasse der Leptonen und gehorcht der Fermi-Dirac-Statistik. Es wird vorzugsweise beim radioaktiven Zerfall von Nukliden gebildet, bei denen das Proton/Neutron-Verhältnis größer ist als eins.

Das Schicksal des Positrons in Materie ist dadurch bestimmt, daß es früher oder später beim Zusammentreffen mit einem Elektron gemeinsam mit diesem vernichtet wird, wobei die freiwerdende Energie im allgemeinen in Form der sogenannten Vernichtungsstrahlung in Erscheinung tritt. Die Zahl der hierbei ausgesandten Photonen ist bestimmt durch die Orientierung der Spins von Positron und Elektron zum Zeitpunkt der Vernichtung.

Sind der Spin des Positrons und der des Elektrons antiparallel ausgerichtet, liegt also ein Singulett-System vor (1S_0), so verlangen die Auswahlregeln für die Erhaltung von Energie, Impuls und Parität, daß zwei γ -Quanten aus-

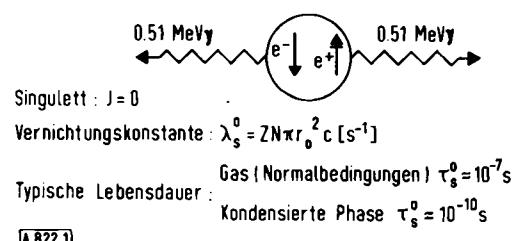


Abb. 1. Zwei-Quanten-Vernichtung eines Positrons (schematisch). J = Gesamtspinmoment; Z = Ordnungszahl; N = Anzahl der Teilchen im Einheitsvolumen; r_0 = klassischer Elektronenradius; c = Lichtgeschwindigkeit.

[*] Prof. Dr. H. J. Ache
Department of Chemistry
Virginia Polytechnic Institute and State University
Blacksburg, Virginia 24061 (USA)

gestrahlten werden, jedes mit der Energie mc^2 (m =Ruhemasse des Elektrons, c =Lichtgeschwindigkeit) oder 0.51 MeV. Die Winkelverteilung zwischen den beiden γ -Quanten hängt von der kinetischen Energie des Positron-Elektron-Systems ab (Abb. 1): Befindet es sich zum Zeitpunkt der Vernichtung in absoluter Ruhe, so erfolgt die Ausstrahlung der beiden Photonen in genau entgegengesetzter Richtung; in praxi hat das System jedoch meistens noch einen geringen Betrag an kinetischer Energie, der zu Abweichungen von einigen Milliradian (mrad) von der idealen Winkelverteilung 180° führen kann.

Bei paralleler Ausrichtung der Spins, Triplet-System (3S_1), sind die Auswahlregeln nur durch die Aussendung einer ungeraden Anzahl (meistens drei) von Photonen zu erfüllen. Die Winkelverteilung zwischen drei γ -Quanten und die Verteilung der Vernichtungsenergie von 1.02 MeV auf die drei γ -Quanten sind wesentlich komplizierter als bei der Zwei-Quanten-Vernichtung (Abb. 2 und 3).

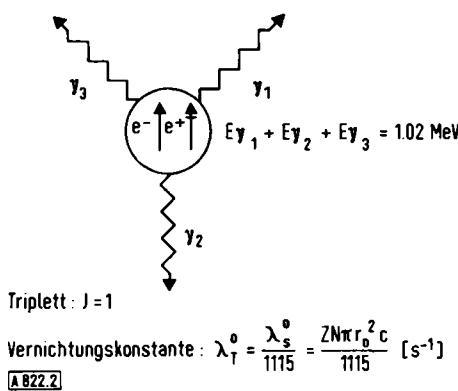


Abb. 2. Drei-Quanten-Vernichtung eines Positrons (schematisch).

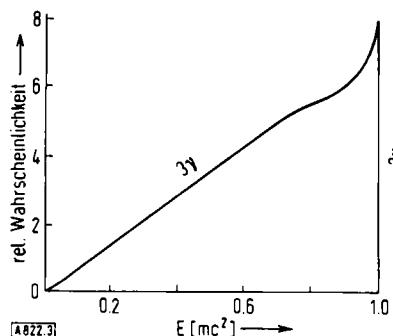


Abb. 3. γ -Energiespektrum der Positron-Elektron-Vernichtung in Abhängigkeit von den Alternativen: Zwei-Quanten- oder Drei-Quanten-Prozeß [2].

Der Wirkungsquerschnitt für die Zwei-Quanten-Vernichtung eines freien Positrons mit der Geschwindigkeit v mit einem freien, in Ruhe befindlichen Elektron wurde von Dirac^[6] berechnet:

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

$$\gamma = 1/\sqrt{1 - \beta^2}; \quad \beta = v/c \quad (2)$$

r_0 =klassischer Radius des Elektrons oder Positrons
 $= e^2/mc^2 = 2.8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$

Ist v klein gegenüber c , so vereinfacht sich Gl. (1) zu:

$$\sigma_D = \frac{\pi r_0^2}{\beta} = \frac{\pi r_0^2 c}{v} \quad (3)$$

woraus leicht zu erkennen ist, daß die Vernichtungswahrscheinlichkeit für das Positron mit abnehmender Geschwindigkeit des Teilchens wächst. Die Vernichtungs- konstante des freien Positrons in Materie ($\lambda_{2\gamma}$) und seine mittlere Lebensdauer (τ_D) berechnen sich nach Gl. (3) für den Fall der Zwei-Quanten-Vernichtung zu:

$$1/\tau_D = \lambda_{2\gamma} = Z N \pi r_0^2 c = Z N \sigma_D v [s^{-1}] \quad (4)$$

Z =Ordnungszahl des Substrats; N =Anzahl der Atome pro cm^3 ;
 τ_D =Dirac-Lebensdauer

Eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden läßt sich erhalten, wenn anstelle von Z die Größe Z_{eff} (die Zahl der Elektronen in der äußeren Schale) in Gl. (4) eingesetzt wird.

Das Verhältnis von Drei- zu Zwei-Quanten-Vernichtungs- konstante wurde ebenfalls von Dirac^[6] berechnet und beträgt:

$$\lambda_{3\gamma}/\lambda_{2\gamma} = 1/1115 \quad (5)$$

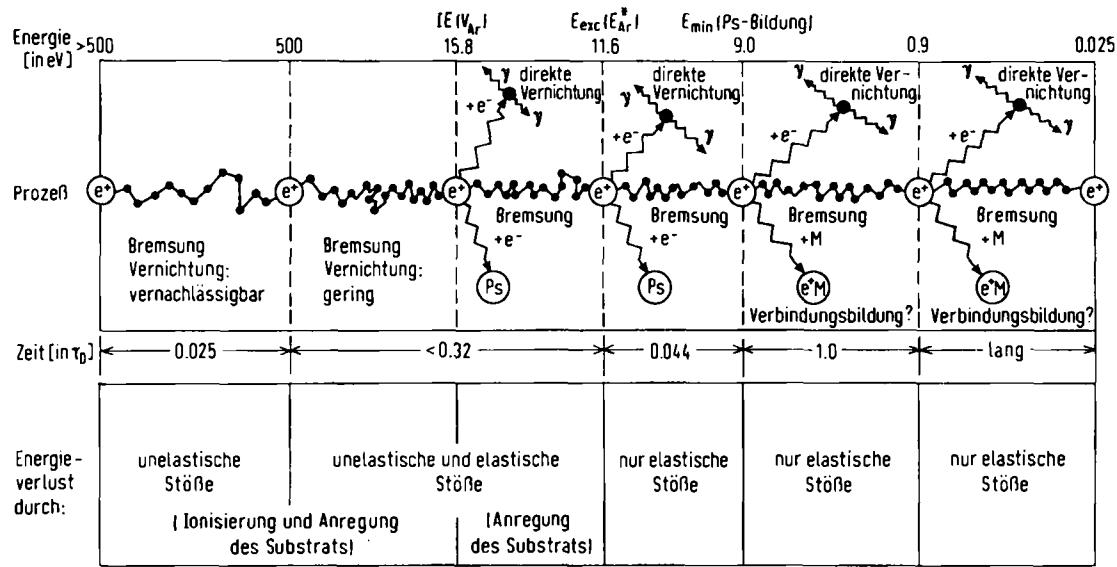
Da die relative Wahrscheinlichkeit für die Bildung des Triplet- oder Singulett-Zustandes beim Zusammentreffen von Positron und Elektron gegeben ist durch die Anzahl der möglichen Quantenzustände in den beiden Systemen, welche im Falle des Triplets (parallele Spinausrichtung, Gesamtimpuls $J_T=1$) gleich $2J_T+1$ oder 3, im Falle des Singulett (antiparallele Spinausrichtung, $J_S=0$) gleich $2J_S+1$ oder 1 ist, gilt für das Verhältnis der Wirkungsquer- schnitte der beiden Vernichtungsarten die Beziehung:

$$\sigma_{3\gamma}/\sigma_{2\gamma} = \frac{\lambda_{3\gamma}}{\lambda_{2\gamma}} \frac{2J_T+1}{2J_S+1} = \frac{1}{1115} \cdot 3 = 1/372 \quad (6)$$

Positronen, die als Folge eines nuklearen Zerfallsprozesses gebildet werden, besitzen in der Regel kinetische Energien von mehreren hundert eV bis zu einigen MeV, die sie sukzessive in Zusammenstößen mit Atomen oder Molekülen der Umgebung verlieren. Eine schematische Darstellung des Schicksals von Positronen in Argon als Funktion ihrer kinetischen Energie ist in Abb. 4 gegeben^[7].

Der Wirkungsquerschnitt für den Positronen-Vernichtungsprozeß ist verglichen mit den Wirkungsquerschnitten für Energieübertragung via Ionisierung oder Elektronenanregung in Zusammenstößen mit Substratmolekülen oder -atomen äußerst gering; weniger als 5% aller Positronen werden vernichtet, bevor sie ein Energieniveau von etwa 5–10 eV erreicht haben.

Ein Vergleich der nach Gl. (4) berechneten „Diracschen“ Lebensdauer mit derjenigen Zeit, die die Positronen benötigen, um ihre kinetische Energie von anfänglich 0.5 MeV auf thermische Energien (0.025 eV) zu reduzieren, führt zum gleichen Ergebnis: Vergleicht man τ_D mit der Zeitskala in



A 822.4

Abb. 4. Schicksal von Positronen in Argon als Funktion ihrer kinetischen Energie.

Abb. 4, so ergibt sich, daß Positronen in Argon nur etwa $8.74 \cdot 10^{-8}$ s oder $0.32 \tau_D$ brauchen, um ihre kinetische Energie auf weniger als 20 eV zu verringern, d. h. nur ein geringer Teil aller Positronen wird bei höherer Energie vernichtet.

3. Positronium-Bildung

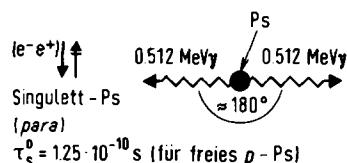
Das experimentell beobachtete Verhältnis von Drei- zu Zwei-Quanten-Vernichtung weicht in den meisten Fällen erheblich vom quantenmechanisch ermittelten Wert 1/372 (Gl. (6)) ab, woraus folgt, daß die Vernichtung des freien Positrons nicht der einzige Prozeß sein kann, der ein Verschwinden von Positronen bewirkt.

Die Möglichkeit, daß das Positron eine – wenn auch nur sehr kurzelebige – Verbindung mit einem Elektron eingehen kann, war bereits 1934 von Mohorovic^[8] erwogen worden. Es dauerte jedoch 17 Jahre, bis Deutsch^[9–10] der experimentelle Nachweis der Verbindung, Positronium ($e^+ e^-$ oder Ps) genannt, gelang.

Die Eigenschaften des Positroniums lassen sich am besten beschreiben, wenn man es als ein Analogon des Wasserstoffatoms auffaßt, in dem das Proton durch ein Positron ersetzt worden ist. Auf der Basis des einfachen Bohr-Atommodells ergibt sich so, daß das Ps-Atom die halbe redu-

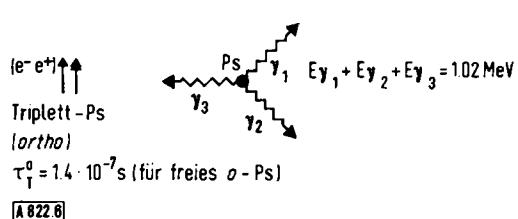
zierte Masse des H-Atoms besitzt, was mit der Verdopplung des Bohr-Radius (1.06 \AA) und der Halbierung des Ionisierungspotentials (6.8 eV) gegenüber dem H-Atom einhergeht (Abb. 5).

Positronium kann in zwei Grundzuständen existieren: als Triplet (*ortho*-Ps) mit paralleler Ausrichtung der Spins von Positron und Elektron sowie als Singulett (*para*-Ps) mit antiparallel orientierten Spins (Abb. 6). Das Verhältnis, in dem *o*-Ps und *p*-Ps entstehen, ist wiederum gegeben durch die Anzahl der möglichen Quantenzustände, in denen die beiden Systeme auftreten können (s. Abschnitt 2), was dazu führt, daß in 75% aller Fälle *o*-Ps und in 25% aller Fälle *p*-Ps gebildet wird.



Wasserstoffatom	Positronium
e^-	e^-
p^+	e^+
reduzierte Masse: $= m_e$	$\frac{m_e}{2}$
Bohr - Radius: 0.53 \AA	1.06 \AA
Ionisierungspotential: 13.6 eV	6.8 eV

Abb. 5. Charakteristika von Wasserstoff- und Positronium-Atom.



Die Regeln für die Erhaltung von Energie, Impuls und Parität verlangen entsprechend der Vernichtung des freien Positrons eine Drei-Quanten-Vernichtung beim Zerfall von *o*-Ps und eine Zwei-Quanten-Vernichtung für *p*-Ps. Die mittlere Lebensdauer des freien *p*-Ps beträgt $\tau_1^0 = 1.25 \cdot 10^{-10} \text{ s}$, die des freien *o*-Ps $\tau_1^0 = 1.4 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ ^[11].

Die relativ große Lebensdauer des freien α -Ps ermöglicht es, sowohl seine Bildung als auch seine Reaktionen zu verfolgen und es als ein „markiertes“ Wasserstoffatom zur Aufklärung chemischer und physikalischer Vorgänge in der Materie einzusetzen.

4. Das „Ore-Modell“

Wie bereits in Abb. 4 angedeutet, findet die Positronium-Bildung in einem Energierbereich von wenigen eV statt. Dieser Prozeß sei am Beispiel eines gasförmigen Systems erläutert, wo er sich am leichtesten überschauen läßt.

Die Bildung von Ps kann wie folgt formuliert werden:



Ist das Ionisierungspotential V des Substratmoleküls (M) größer als 6.8 eV, die Bindungsenergie von Positron und Elektron im Grundzustand des Ps-Atoms, dann ist die Bildung von Ps eine endotherme Reaktion mit einer Schwellenergie von $Q = (V - 6.8)$ eV, d. h. nur Positronen mit einer kinetischen Energie $E_{kin} > (V - 6.8)$ eV können auf diese Weise Positronium erzeugen. Damit ist die untere Energiegrenze, $(V - 6.8)$ eV, der Ps-Bildung gegeben.

Ist jedoch E_{kin} , die kinetische Energie der Positronen, größer als V , dann ist die Wahrscheinlichkeit für Ps-Bildung gering verglichen mit dem Wirkungsquerschnitt von Reaktionen, die zur Ionisierung des Substratmoleküls führen, z. B.



und es werden so nur wenige Ps-Atome entstehen können. Eine weitere mit der Ps-Bildung konkurrierende Reaktion ist die elektronische Anregung der Substratmoleküle durch das Positron, die ablaufen kann solange E_{kin} größer ist als E^* , die Energie des ersten Anregungspotentials von M .



Daraus geht hervor, daß in Gasen der überwiegende Anteil des Positroniums von Positronen gebildet wird, deren kinetische Energie zwischen dem ersten (elektronischen) Anregungspotential des Substratmoleküls (obere Grenze) und $(V - 6.8)$ eV (untere Grenze) liegt.

Diese Modellvorstellung der Ps-Bildung wurde zuerst von Ore^[12] entwickelt, und der Energierbereich, in dem die Ps-Bildung am wahrscheinlichsten ist, wird nach ihm „Ore-Bereich“ genannt.

Der Anteil der Ps-bildenden Positronen wird weitgehend von der Zahl der Zusammenstöße mit den Substratmolekülen innerhalb dieses Energierreichs abhängen, d. h. eine Funktion der Breite des Ore-Bereichs sein. Geht man von stark vereinfachten Ausnahmen aus, nämlich:

- Alle Positronen erreichen die obere Energiegrenze für Ps-Bildung, E_{max} , ohne vorher vernichtet zu werden;

- statistische Verteilung der kinetischen Energie der Positronen im Bereich zwischen E_{max} und $E=0$;
- alle Positronen, deren kinetische Energie im Ore-Bereich liegt, bilden Ps –

dann ist die Fraktion dieser Positronen gegeben durch

$$P^0 = \frac{E_{max} - E_{min}}{E_{max}} \quad (10)$$

$E_{max} - E_{min}$ = Breite des „Ore-Bereichs“

Je nachdem, ob man nun das erste Anregungspotential oder das Ionisierungspotential des Substrats als obere Energiegrenze ansieht, erhält man für P^0 :

$$6.8/V > P^0 > (E^* - (V - 6.8))/E^*$$

Für kondensierte Phasen gilt das einfache Ore-Modell nur beschränkt, da in diesem Fall nicht nur Ionisierungs- und Anregungspotentiale, sondern auch Dissoziationsenergien und zwischenmolekulare Kräfte, wie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die Grenzen des Ore-Bereichs bestimmen.

Für die feste Phase z. B. berechnet sich nach Ferrell^[13] die obere Grenze des Ore-Bereichs zu $E_{max} = E^* - Q_e^-$ und die untere Grenze zu $E_{min} = V - 6.8 - Q_{Ps}$, mit: E^* = untere Grenze des Leitfähigkeitsbandes; $V - E^* = Q_e^-$ = Elektronenaffinität; Q_e^+ = Positronenaffinität; Q_{Ps} = Positroniumaffinität; Δ_0 = Ore-Bereich, berechnet für die gleiche Substanz in der Gasphase. Der Ore-Bereich in der festen Phase ist somit definiert als

$$\Delta = (E^* - Q_e^+) - (V - 6.8 - Q_{Ps}) = \Delta_0 - (Q_e^+ - Q_{Ps}) \quad (11)$$

Für ionische Kristalle vom Metallhalogenid-Typ – NaCl, KBr etc. – wo $Q_e^+ = 3 - 5$ eV und $Q_{Ps} < 0$, ergibt sich $\Delta = 0$, d. h. Ps-Bildung ist in solchen Kristallen thermodynamisch nicht möglich.

Die Wechselwirkung zwischen Positron (oder Positronium) und Materie läßt sich anhand zweier grundsätzlicher Phänomene untersuchen: 1. Hemmung der Ps-Bildung (Inhibition) und 2. Reaktionen des gebildeten Ps-Atoms (Quenching).

5. Hemmung der Positronium-Bildung (Inhibition)

In dieser Kategorie sollen alle Prozesse zusammengefaßt werden, welche die Ps-Bildung verringern. Das Ore-Modell beruht auf der vereinfachten Annahme, daß alle Positronen, deren kinetische Energie im Ore-Bereich liegt, Ps erzeugen. In der Praxis jedoch hat der Ps-Bildungsprozeß im Ore-Bereich mit allen anderen Prozessen zu konkurrieren, die eine Moderierung des Positrons zu Energien unterhalb der unteren Ore-Schwelle bewirken können. Dazu gehören vor allem elastische und unelastische Zusammenstöße mit Substratmolekülen, wobei im zweiten Fall die übertragene Energie zur Anregung von Molekülschwingungen und Rotationen dienen kann. Weiterhin gehören

in diese Kategorie die Prozesse, welche einen Positroneneinschluß durch Anlagerung von Positronen an das Substratmolekül AB zur Folge haben.



(12)

Vollzieht sich die Verbindungsbildung oberhalb oder innerhalb des Ore-Bereichs, so stehen die eingefangenen Positronen nicht mehr für die Ps-Bildung zur Verfügung, was deren Ausbeute vermindert (Abb. 7). (Das im Komplex gebundene Positron wird mit einer für diese Verbindung charakteristischen Vernichtungskonstante überwiegend durch Zweiquantens-Ausstrahlung vernichtet.)

chemie von größter Bedeutung sind, sollte das Studium der Ps-Bildung wertvolle neue Erkenntnisse auf diesem erst wenig erforschten Gebiet vermitteln können.

6. Reaktionen des Positronium-Atoms (Quenching)

Die mittlere Lebensdauer des freien *o*-Ps ist mit $1.4 \cdot 10^{-7}$ s relativ groß, jedoch erreicht in kondensierter Materie nur eine geringe Fraktion aller *o*-Ps-Atome dieses Alter, da sie im Substrat eine Reihe von Reaktionen vollführen können, die alle eine Verminderung ihrer mittleren Lebensdauer zur Folge haben. Dazu gehören:

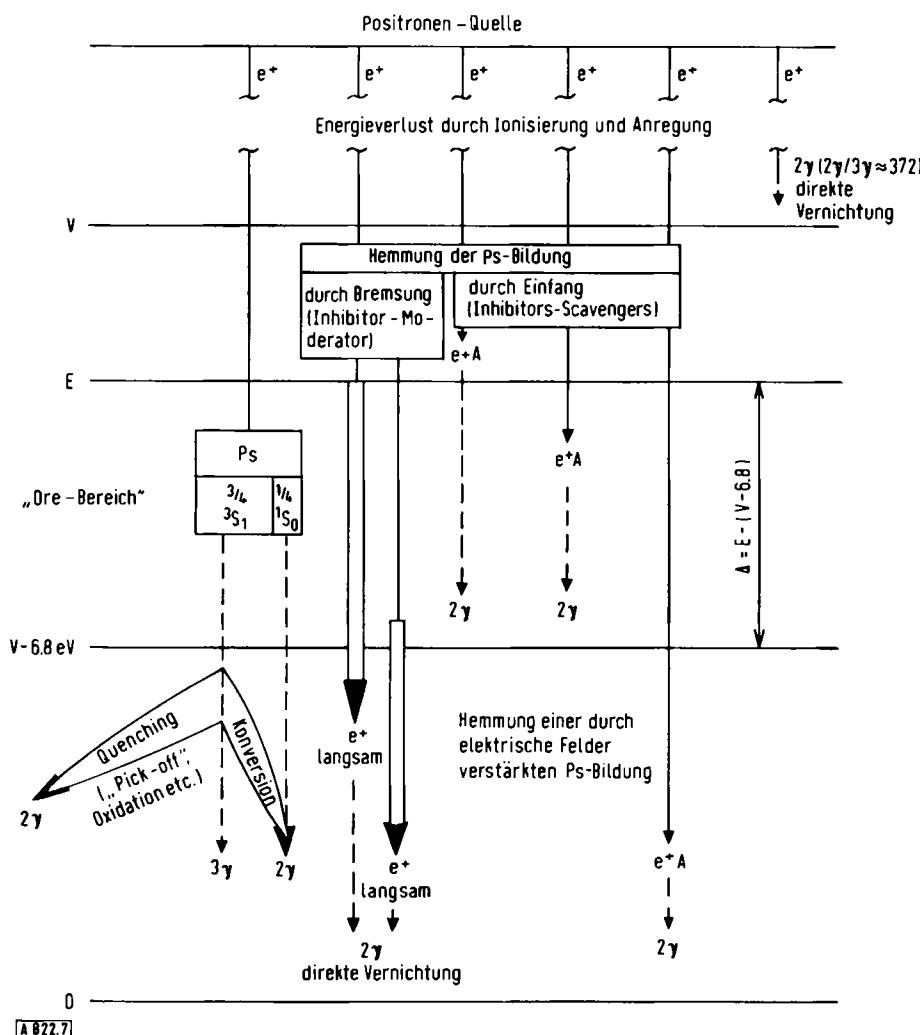


Abb. 7. Schematische Übersicht über die Prozesse der Positronium-Bildung und -Vernichtung zur Illustration des Ore-Modells und möglicher Abweichung davon [3].

Bisher ist nur wenig über den Teil der Positronen bekannt, die innerhalb des Ore-Bereichs Positron-Verbindungen eingehen. Tao et al.^[14] folgern aus der Untersuchung der Positron-Vernichtung in Argon, daß ca. 18–23 % aller Positronen einen e^+Ar -Komplex im Ore-Bereich bilden.

Da die hier erwähnten Prozesse – wie elastische Streuung, Anregung von Molekülschwingungen und Rotationen im eV-Bereich sowie auch die Anlagerung von niederenergetischen Elektronen (oder Positronen) an Moleküle, für das Verständnis der elementaren Vorgänge in der Strahlen-

1. Vernichtung des Ps mit „fremden“ Elektronen beim Zusammenstoß mit Substratmolekülen („Pick-off“-Vernichtung);

2. *ortho-para*-Umwandlung: Unter dem Einfluß paramagnetischer Teilchen, z.B. paramagnetischer Ionen in Lösung, kann eine Spin-Umwandlung von *ortho* zu *para* oder umgekehrt stattfinden;

3. chemische Reaktionen des Ps: Addition, Substitution, Oxidation, Verbindungsbildung.

Reaktion	Mechanismus	Mittlere Lebensdauer des Produkts [s]	Emitierte Photonen	Mittlere Lebensdauer von o-Ps erscheint
„Pick-off“		—	$2\gamma/3\gamma = 372/1$	verkürzt [a]
Spin-Umwandlung	$\uparrow \downarrow \text{IM} \rightarrow \uparrow \downarrow \text{IM}$	$125 \cdot 10^{-10}$ (p-Ps)	2γ	verkürzt [a]
Oxidation	$\text{H}_2\text{O} \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ \text{M}^-$	$= 05 \cdot 10^{-10}$ [b]	$2\gamma/3\gamma = 372/1$	verkürzt [a]
Verbindungsbildung	$\uparrow \downarrow \text{M} \rightarrow \text{MM}$	$= 05 \cdot 10^{-10}$ [c]	$2\gamma/3\gamma = 372/1$	verkürzt [a]

[a] Eigentliche Lebensdauer $\tau_f^0 = 14 \cdot 10^{-7}$ s [b] Freies Positron in kondensierter Phase

[c] Komplex

[A 822.8]

Abb. 8. Reaktionen von ortho-Positronium (Quenching).

Die obigen Reaktionen sowie auch ihre Konsequenzen auf die verschiedenen Vernichtungsparameter sind in Abb. 8 schematisch zusammengestellt.

6.1. „Pick-off“-Vernichtung

Die „Pick-off“-Vernichtung von o-Ps-Atomen läßt sich am besten dadurch beschreiben, daß man annimmt, daß zu einem Zeitpunkt nach der Bildung des o-Ps das Positron im Ps unter dem Einfluß der „Elektronenwolke“ eines Substratmoleküls aus dem o-Ps-Komplex herausgerissen und nunmehr wie ein freies Positron zusammen mit einem Elektron des Substratmoleküls vernichtet wird. Das Resultat ist eine Verkürzung der Lebensdauer des Ps verglichen mit dem Eigenwert τ_f^0 . Da bei diesem Vernichtungsvorgang die gleichen Regeln gelten wie bei der Vernichtung des freien Positrons, findet hier im Gegensatz zum Drei-Quantenzfall des o-Ps überwiegend Zwei-Photonen-Ausstrahlung statt. Verstärkte „Pick-off“-Vernichtung drückt sich daher auch in einem Absinken der Drei-Quanten-Vernichtungskonstante aus (Abb. 8).

Selbstverständlich können p-Ps-Atome ebenfalls via „Pick-off“ vernichtet werden. Die Tatsache jedoch, daß ihre mittlere Lebensdauer τ_g^0 nur $1.25 \cdot 10^{-10}$ s beträgt, bedingt, daß sie in den meisten Fällen durch Selbstvernichtung aus dem Reaktionsgeschehen ausscheiden, bevor sie irgendwelche Reaktionen ausführen können.

Die „Pick-off“-Vernichtung des Ps ist ein Prozeß, der generell in allen Substanzen ablaufen kann. Die experimentelle Beobachtung^[3], daß in gasförmigen Systemen oder auch in Lösungen die „Pick-off“-Vernichtungskonstante in erster Linie durch die molare Dichte der Substanz bestimmt wird und nicht durch die durchschnittliche Elektronendichte, bestätigt die Vorstellung, daß beim Zusammenstoß des Ps mit einem Molekül die gesamte „Elektronenwolke“ des Moleküls mit dem Ps in Wechselwirkung tritt, bevor ein Elektron des Substratmoleküls zusammen mit dem Positron vernichtet wird.

Die Kinetik der „Pick-off“-Vernichtung von o-Ps in Gasen entspricht der Beziehung^[3]

$$1/\tau_T = \lambda_T = \lambda_f^0 + \sigma_p n v \quad (13)$$

τ_T = mittlere Lebensdauer von o-Ps im Substrat [s]

λ_T = experimentelle Vernichtungskonstante von o-Ps im Substrat [s^{-1}]

λ_f^0 = Selbstvernichtungskonstante des freien o-Ps [s^{-1}]

n = molekulare Konzentration des Substrats [cm^{-3}]

v = Geschwindigkeit des o-Ps in Substrat [$cm \cdot s^{-1}$]

σ_p = charakteristischer Wirkungsquerschnitt für „Pick-off“-Vernichtung des o-Ps pro Zusammenstoß mit einem Substratmolekül [cm^2]

Die Lebensdauer des Positroniums ist daher um so kürzer, je größer die molare Dichte der Substanz ist. Da sie ebenso auch eine Funktion der Geschwindigkeit v ist, nimmt sie mit steigender Temperatur ab.

In Gasen, wo unter Normalbedingungen (1 atm, 25 °C) $\lambda_f^0 \gg \sigma_p n v$ ist, spielt die „Pick-off“-Vernichtung nur eine geringe Rolle und meistens, d. h. wenn keine anderen Reaktionen zu einer schnelleren Vernichtung führen, wird die mittlere Lebensdauer des freien o-Ps beobachtet. Erst bei höheren Drücken oder Temperaturen nimmt der Anteil des „Pick-off“-Prozesses am Gesamtgeschehen zu und kann dann die mittlere Lebensdauer des o-Ps deutlich herabsetzen.

In der kondensierten Phase wird hingegen die umgekehrte Temperaturabhängigkeit gefunden. Auf diese Beobachtung geht das „Freie-Volumen“-Modell^[15-18] zurück, welches die Lebensdauer des Positroniums in Beziehung setzt zum „freien Volumen“ im Gitter, das für Bildung und Aufenthalt des Ps-Atoms zur Verfügung steht.

Brandt, Berko und Walker haben die Lebensdauer des Ps in Molekülkristallen berechnet und so folgende Abhängigkeit gefunden^[15]:

$$\tau = \tau_0 [1 + F(P_0 r_0^2, V^*)] \quad (14)$$

τ_0, P_0 = charakteristische Konstanten für Gittertyp und Verbindung

r_0 = klassischer Elektronenradius

$V^* = V_1/V_0$ = reduziertes freies Zell-Volumen

V_1 = Volumen der Gitterzelle (bei Temperatur T_1)

V_0 = Volumen der Gitterzelle bei $T_0 = 0^\circ\text{K}$

In diesem Modell wird V_0 als das Volumen betrachtet, das für das Ps nicht zugänglich ist; das „freie Volumen“, das für das Ps bei gegebener Temperatur T_1 verfügbar wird, berechnet sich zu $V_1 - V_0$. F ist eine Funktion von V^* und wächst linear mit V_1 . Die Lebensdauer des Ps in einer bestimmten Substanz ist daher verkehrt proportional der Dichte dieser Substanz, was durch Versuche^[19], bei denen die Dichte der Materie durch Kompression verändert wurde, bestätigt werden konnte (Abb. 9). Da Temperaturerhöhung in den meisten Fällen mit einer Abnahme der Dich-

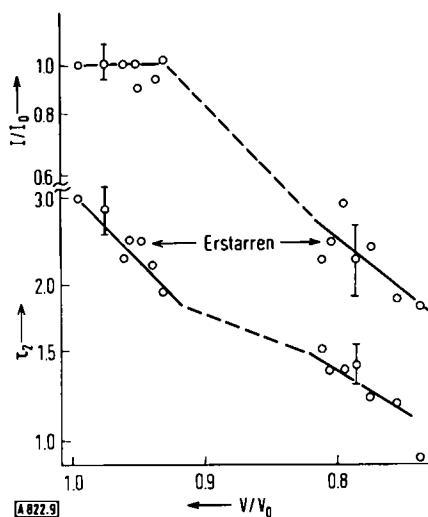


Abb. 9. Lebensdauer (τ_2) und relative Intensität (I_2) der langlebigen Komponente der Positronen-Vernichtung in Benzol als Funktion des Druckes (V_0 = Volumen bei $30^\circ\text{C}/1\text{ atm}$) [19].

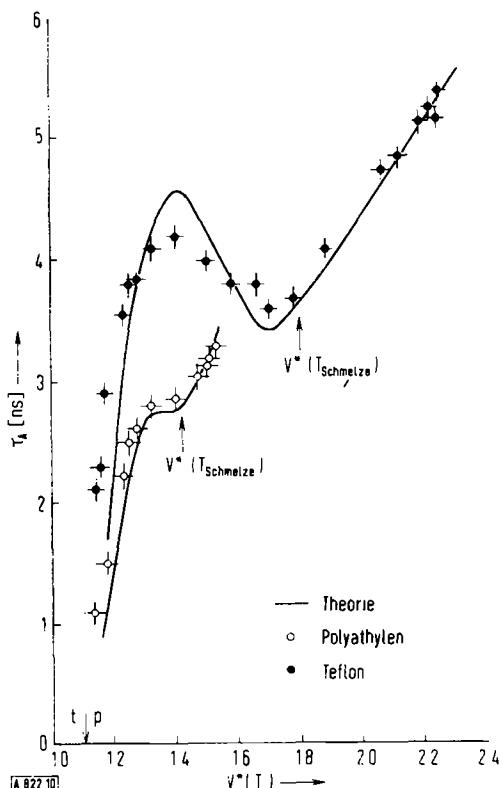


Abb. 10. Lebensdauer (τ_A) der langlebigen Komponente (*o*-Ps) der Positronen-Vernichtung in Teflon und Polyäthylen als Funktion des reduzierten freien Zell-Volumens V^* [vgl. Gl. (14)].

te einhergeht, bewirkt sie in vielen kondensierten Systemen eine Verlängerung der Ps-Lebensdauer.

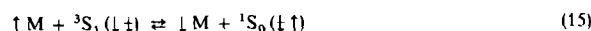
Neben diesem Dichte-Effekt wurde auch ein separater Temperatur-Effekt^[20] beobachtet, der eine Verkürzung der Lebensdauer des Ps zur Folge hat. Ein derartiger Einfluß der Temperatur läßt sich so erklären, daß bei erhöhter Temperatur die thermischen Schwingungen der Atome im Kristallgitter zunehmen und dadurch Dichteschwankungen auftreten – d. h. das für die Ps-Atome zugängliche Volumen wird verringert, und ihre Lebensdauer wird verkürzt. Dichte- und Temperatur-Effekt sind entgegengesetzt gerichtet und können zur Ausbildung von Maxima in der Lebensdauer führen, wie es in Abb. 10 gezeigt ist, wo die beobachtete Lebensdauer des *o*-Ps in Teflon als Funktion von V^* aufgetragen ist.

Es muß jedoch einschränkend festgehalten werden, daß das „Freie-Volumen“-Modell nur gilt, wenn neben „Pick-off“ keine anderen Reaktionen ablaufen.

6.2. *ortho*-*para*-Umwandlung

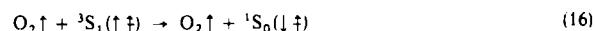
Unter dem Einfluß eines Magnetfeldes, wie es z. B. durch die Anwesenheit paramagnetischer Ionen in Lösung hervorgerufen wird, kann eine Umwandlung von *o*-Ps in *p*-Ps oder umgekehrt stattfinden.

In ihrer einfachsten Form läßt sich die Spin-Umwandlung als ein direkter Spin-Austausch formulieren:



In diesem Fall ist die *ortho*-*para*-Umwandlung mit einer Spin-Umkehr des paramagnetischen Teilchens verbunden.

Ferrell^[21] konnte jedoch quantenmechanisch darlegen, daß die einzige Vorbedingung für eine derartige Spin-Umwandlung das Zusammentreffen des *o*- oder *p*-Ps mit einem Atom oder Molekül mit ungepaarten Elektronen ist; „Spin-flip“ oder Elektronen-Austausch sind keine absolut notwendigen Bestandteile der *o*-*p*- oder *p*-*o*-Umwandlung des Positroniums. Beispielsweise können Sauerstoffmoleküle im Triplett-Zustand die *o*-*p*-Umwandlung des Ps auslösen, ohne daß dabei in ihnen selbst ein gleichzeitiger Triplett-Singulett-Übergang stattfindet.



Die Folge einer *o*-Ps \rightarrow *p*-Ps-Umwandlung ist wiederum eine Verminderung der Lebensdauer des Positrons, da es nun in Form des wesentlich kurzlebigeren *p*-Ps ($\tau_S^0 = 1.25 \cdot 10^{-10}$ s) vorliegt, das unter Zwei-Photonen-Emission zerfällt.

Besonders bei gasförmigen Systemen kann der Nachweis der *ortho*-*para*-Umwandlung als eine hochempfindliche Nachweismethode für die Anwesenheit von Radikalen sowie anderen paramagnetischen Spezies benutzt werden.

So konnten Goldanskii et al.^[3] auf der Grundlage von Ergebnissen im System Ar-NO zeigen, daß sich mit dieser Methode noch ungefähr 10^{13} Radikale oder Atome pro cm^3 Gas nachweisen lassen.

6.3. Chemische Reaktionen des Positroniums

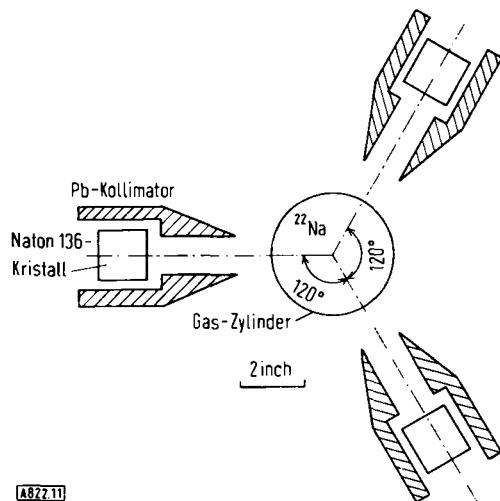
Die chemischen Reaktionen des Ps-Atoms sollen in den Abschnitten 8–11 ausführlich besprochen werden. In diesem Zusammenhang sei lediglich hervorgehoben, daß sie alle zu einer Verkürzung der Lebensdauer von *o*-Ps führen. Bei der Oxidation des *o*-Ps entsteht z. B. ein freies Positron, dessen mittlere Lebensdauer in jedem beliebigen Medium kürzer ist als die von *o*-Ps im gleichen Medium. Dies gilt auch für die Lebensdauer der Positron- oder Positronium-Verbindungen mit Substratmolekülen oder -Fragmenten; sie zerfallen überwiegend via Zwei-Quanten-Vernichtung (Abb. 8).

7. Experimentelle Methoden zur Beobachtung der Positron-Vernichtung

Wie bereits beschrieben, sind es zwei Parameter – die Positronium-Ausbeute (P^0) und die mittlere Lebensdauer des Positrons (τ) – deren Beobachtung Aufschluß geben kann über die Wechselwirkung von Positronen mit Materie. Drei verschiedene experimentelle Methoden stehen dafür zur Verfügung.

7.1. Bestimmung der Drei-Quanten-Vernichtungsrate

Eine direkte Messung der Drei-Quanten-Zerfallsrate ist mit der in Abb. 11 wiedergegebenen Tripel-Koinzidenz-Anordnung^[22] möglich. Diese Anordnung gewährleistet, daß nur γ -Quanten, welche gleichzeitig in allen drei Detek-



[A 822.11]

Abb. 11. Typische Meßanordnung zur Bestimmung der Häufigkeit von 3γ -Koinzidenzen [22].

toren eintreffen, wie es bei der Aussendung der Photonen via Drei-Quanten-Vernichtung der Fall ist, registriert werden.

Die Methode kann daher wohl die Anwesenheit von o-Ps nachweisen, sie läßt aber beispielsweise keine Unterscheidung zu, welcher Faktor – τ_{T} , die Lebensdauer des o-Ps , oder P^0 , die Ps-Ausbeute – eine Änderung der Drei-Quantenz-Zerfallsrate ($R_{3\gamma}$) verursacht, da zwischen diesen Größen die Beziehung gilt:

$$R_{3\gamma} \approx 3/4 P^0 \frac{\tau_T}{\tau_T^0} + \frac{1}{372} (1 - P^0) \quad (17)$$

Das heißt, die auf diese Weise erhaltenen Meßdaten geben keinen Hinweis darauf, ob Reaktionen des Ps oder gehemmte Ps-Bildung eine Änderung von $R_{3\gamma}$ herbeigeführt haben.

7.2. Bestimmung der Winkelverteilung bei der Zwei-Quanten-Vernichtung

Es läßt sich zeigen, daß bei der Zwei-Quanten-Vernichtung die Abweichung der Ausstrahlungsrichtung der beiden 0.51 MeV-Photonen vom Winkel 180° einem Betrag von

$$\Delta\theta \sim 2v/c \quad (18)$$

entspricht, wobei c die Lichtgeschwindigkeit und v die Geschwindigkeit des Schwerpunkts von Elektron und Positron im betrachteten System ist.^[23–25]

Die Abweichung, die in allen praktischen Fällen nur wenige Milliradian beträgt, kann mit dem in Abb. 12 skizzierten System gemessen werden. Die vom gleichen Vernichtungsakt stammenden 0.51 MeV-Photonen werden dabei als Funktion von $\Delta\theta$ registriert. Die Form solcher Winkelverteilungskurven läßt Rückschlüsse sowohl auf die verschiedenen Vernichtungsmechanismen als auch auf die Reaktionen des Ps sowie seine Bildung zu. Freie Positronen besitzen meistens noch geringe kinetische Energien, wenn sie vernichtet werden; der Winkel zwischen den beiden Ver-

nichtungsquanten weicht deshalb merklich von 180° ab und ruft die sogenannte „breite“ Komponente in den Winkelverteilungskurven (Abb. 13) hervor. Das schwerere *para*-Positronium dagegen verliert nach seiner Bildung sehr rasch den größten Teil seiner kinetischen Energie und

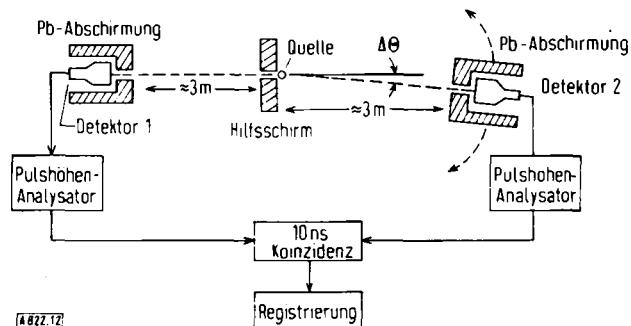


Abb. 12. Typische Meßanordnung zur Bestimmung der Winkelverteilung ($\Delta\theta$ = Abweichung von 180°).

befindet sich zum Zeitpunkt der Vernichtung nahe dem oder im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung; die in diesem Fall ausgesandten Photonen weichen nur wenig von 180° ab und sind verantwortlich für das Auftreten der „schmalen“ Komponente in den Winkelverteilungskurven. Ps-Bildung läßt sich daher sehr leicht an der Anwesenheit der „schmalen“ Komponente erkennen (Abb. 13).

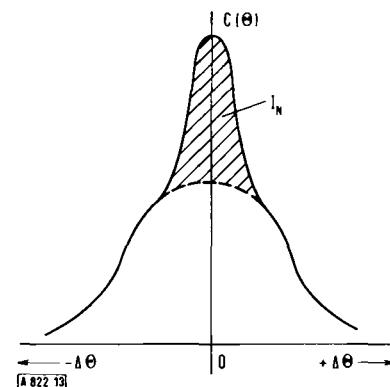


Abb. 13. Winkelverteilung bei der Zwei-Quanten-Vernichtung: Häufigkeit von 2γ -Koinzidenzen ($C(\theta)$) als Funktion von $\Delta\theta$ (vgl. Abb. 12). Die „schmale“ Komponente (I_N) ist schraffiert.

Aber nicht nur Ps kann so nachgewiesen werden, auch seine verschiedenen Reaktionen lassen sich mit dieser Methode verfolgen: Verstärkte *ortho*-*para*-Umwandlung beispielsweise hat zur Folge, daß mehr Positronen in Form des $p\text{-Ps}$ vernichtet werden, was sich durch einen *relativen* Anstieg in der Intensität der schmalen Komponente bemerkbar macht. Oxidation und „Pick-off“ des o-Ps hingegen bewirken vermehrte Zwei-Quanten-Vernichtung mit einer relativ weiten Winkelverteilung; dabei nimmt die Intensität der „breiten“ Komponente zu, während sich die der „schmalen“ Komponente nicht ändert. Ist allerdings auch $p\text{-Ps}$ an der chemischen Reaktion oder am „Pick-off“ beteiligt, was im allgemeinen lediglich möglich ist wenn diese Reaktionen wesentlich schneller als die Selbstvernichtung des $p\text{-Ps}$ ablaufen, dann ist das Resultat nicht nur eine *relative*, sondern nunmehr eine *absolute* Schwächung der „schmalen“ Komponente.

7.3. Bestimmung der mittleren Lebensdauer des Positrons

Eine direkte Methode, mit der sowohl die Lebensdauer des Positrons oder Positroniums als auch in den meisten Fällen die Positronium-Ausbeute P^0 erfaßt werden kann, bedient sich der Technik der „Verzögerten-Koinzidenz“^[26].

Die hierbei am häufigsten benutzte Positronen-Quelle ist ^{22}Na . Es zerfällt mit einer Halbwertszeit von 2.58 Jahren unter Aussendung eines Positrons zu einem angeregten ^{22}Ne -Kern, der unter Abgabe eines 1.28 MeV-Photons in den Grundzustand übergeht (Abb. 14). Da der angeregte

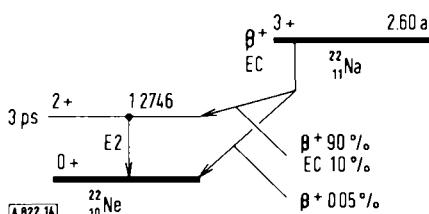


Abb. 14. Zerfallsschema für ^{22}Na .

^{22}Ne -Kern nur eine mittlere Lebensdauer von etwa 3 ps hat, ist es gerechtfertigt für den Zweck dieser Untersuchung eine gleichzeitige Ausstrahlung der beiden Teilchen anzunehmen. Um nun die Lebensdauer des Positrons zu ermitteln, beobachtet man zunächst das Auftreten des 1.28 MeV-Photons und wartet, bis die Vernichtung des Positrons – angezeigt durch die 0.51 MeV-Vernichtungsphotonen (Zwei-Quanten-Vernichtung) – stattfindet: Die Zeitdifferenz entspricht der Lebensdauer des Positrons. Da solche Zeitintervalle im Bereich weniger Nanosekunden (ns) liegen, wird zu ihrer Messung das Prinzip der „Verzögerten Koinzidenz“ genutzt. Eine typische Anordnung ist in Abb. 15 schematisch wiedergegeben^[27]

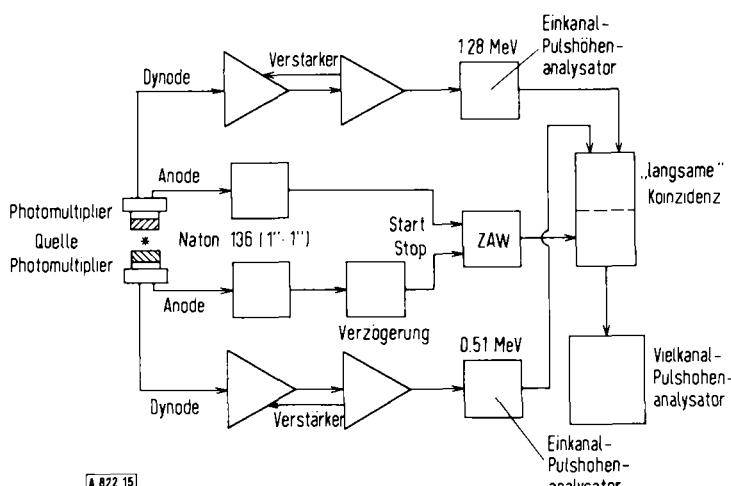


Abb. 15. Typische Meßanordnung nach dem Prinzip der „verzögerten Koinzidenz“.

Das 1.28 MeV-Photon wird mit einem Plastik-Detektor (z. B. Naton 136) beobachtet. Das Ausgangssignal von der Anode des angeschlossenen Elektronenvervielfachers dient als Startsignal für den Zeit-zu-Amplituden-Wandler

(ZAW). Der zweite gleichartige Detektor beobachtet eines der beiden Vernichtungsphotonen (0.51 MeV). Das Signal von diesem Detektor dient als Stopsignal im ZAW. Die Amplitude des Ausgangssignals vom ZAW ist nun proportional zur Zeitdifferenz zwischen der Ankunft von Start- und Stop-Signal im ZAW. Die Zeitkalibrierung des Systems übernimmt eine eingebaute Verzögerungseinheit. Das Signal vom ZAW gelangt in einen Vielkanal-Pulshöhenanalysator und wird seiner Pulshöhe entsprechend in einem der Kanäle registriert, vorausgesetzt, daß das Instrument durch ein Signal von der „langsam“ Koinzidenzeinheit (s. unten) aktiviert worden ist. Um sowohl die Zahl der „zufälligen Koinzidenzen“ als auch die Zeitauflösung der Meßeinrichtung zu verbessern, empfiehlt sich der Einbau eines zweiten „langsam“ Koinzidenzkreises. Dazu wird jeweils ein Signal von der Dynode der Elektronenvervielfacher nach Passieren von Vor- und Hauptverstärker in Einkanal-Pulshöhenanalysatoren geleitet, die nur Signale passieren lassen, die zum einen Photonenergien von 1.28 MeV, zum anderen Photonenergien von 0.51 MeV entsprechen. Treffen zwei in dieser Weise gefilterte Signale von den beiden Einkanal-Pulshöhenanalysatoren innerhalb einer festgesetzten Zeitspanne (meistens 1 μs) in der „langsam“ Koinzidenzeinheit ein, dann aktivieren sie für eine kurze Zeit den Vielkanal-Pulshöhenanalysator (s. oben) und erlauben die Registrierung der innerhalb dieser Zeit vom ZAW ankommenden Signale.

Da die elektronische Zeitmessung jeweils beginnt, wenn ein Positron entsteht, liegt die gleiche Situation vor, als wenn eine große Anzahl von Positronen zu einem Zeitpunkt $t=0$ vorhanden ist und mit der Vernichtungskon-

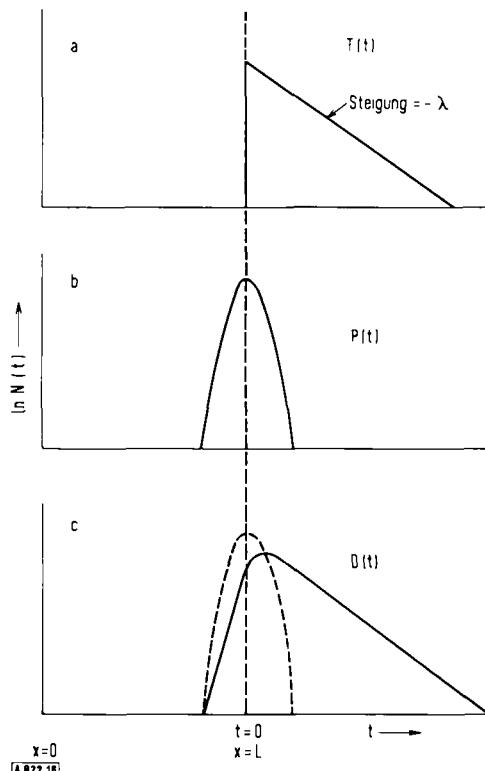


Abb. 16. a) Theoretische $T(t)$ -Kurve für Positronen, die im Intervall zwischen t und $t+dt$ in einer Reaktion 1. Ordnung vernichtet werden; b) „promptes“ Zeitspektrum (^{60}Co): $P(t)$ -Kurve; c) „Verschmierung“ der $T(t)$ -Funktion in einer Meßanordnung mit der Auflösungsfunktion $D(t)$: $D(t)$ -Kurve.

stante λ zerfällt. Dies ist eine Reaktion erster Ordnung: $T(t)$. Die Zahl der beobachteten Koinzidenzen N kann logarithmisch als Funktion der Zeit t aufgetragen werden und sollte so, wenn nur ein Vernichtungsmechanismus wirksam ist, eine Gerade ergeben, deren Neigung durch λ oder $1/t$ bestimmt ist (Abb. 16a). Wegen der ungenügenden Zeitauflösung der Meßanordnung wird jedoch jeder Punkt auf dieser Linie „verschmiert“. Der Grad der „Verschmierung“ und damit die Qualität der Zeitmessung lassen sich aus dem „prompten“ Zeitspektrum entnehmen, das unter Verwendung einer ^{60}Co -Quelle aufgenommen werden kann. ^{60}Co sendet beim radioaktiven Zerfall ein 1.31 MeV- und ein 1.17-MeV-Photon praktisch gleichzeitig aus. Die Koinzidenzmessung dieser beiden Photonen sollte daher keine Verzögerung zeigen und eine scharfe Linie bei $t=0$ ergeben. In praxi erhält man jedoch das in Abb. 16b wiedergegebene Spektrum, das eine Gaußsche Verteilung aufweist: $P(t)$. Die daraus resultierende „Verschmierung“ der Funktion $T(t)$ durch die Meßanordnung mit einer Auflösungsfunktion $P(t)$ ist schließlich in Abb. 16c gezeigt.

Ein in dieser Weise aufgenommenes Positron-Lebensdauer-Spektrum, das in zwei Komponenten aufgelöst werden kann, ist in Abb. 17 wiedergegeben. Die Zahl der Koinzidenzen (Ordinate) ist hier logarithmisch als eine Funktion der zwischen Eingang von Start- und Stop-Puls im ZAW verflossenen Zeit (Abszisse) aufgetragen. Es läßt sich mathematisch zeigen, daß der rechte Teil des Spektrums als eine multiexponentielle Funktion von der Form:

$$D(x) = A e^{-\lambda_1 t} + B e^{-\lambda_2 t} \quad (19)$$

verstanden werden kann, wobei λ_1 und λ_2 die Vernichtungskonstanten für die verschiedenen Zerfallsarten des Positrons oder Positroniums bedeuten und A und B Konstanten sind. Diese Größen können entweder graphisch direkt aus der Kurve oder durch geeignete Computerprogramme bestimmt werden. Die relative Zahl der Positronen oder Ps-Atome, die mit einer dieser Vernichtungskonstanten zerfallen, ergibt sich aus der Fläche (I) unter der betreffenden Komponente im Zeitspektrum, integriert von

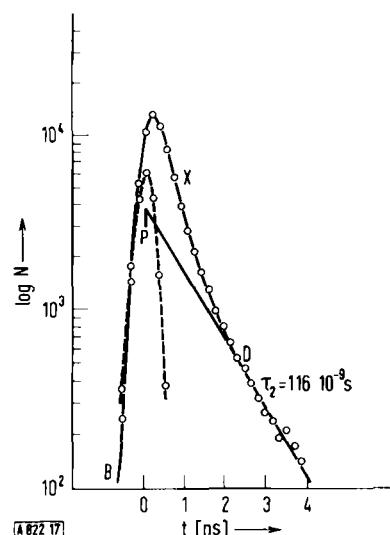


Abb. 17. Lebensdauer-Spektrum von Positronen in einer wäßrigen KMnO_4 -Lösung (0.01 M; pH = 11), aufgelöst in zwei Komponenten. Gestrichelte Kurve: „promptes“ Spektrum (^{60}Co).

$t=0$ bis $+\infty$, verglichen mit der Gesamtfläche des Zeitspektrums. Die Zeit $t=0$ ist dabei durch die Lage des Zentrums des „prompten“ Spektrums gegeben. Einzelheiten der Auswertung eines solchen Spektrums sollen anhand eines Beispiels im nächsten Abschnitt besprochen werden.

In den meisten Fällen können zwei Komponenten aus den Zeitspektren isoliert werden. Es ist vielfach üblich, die kurzlebige Komponente dem Zerfall des freien Positrons und der o-Ps -Vernichtung zuzuschreiben, während die langlebige Komponente das Resultat des o-Ps -Zerfalls sein sollte. Dies scheint gerechtfertigt, wenn nur ein einfacher „Pick-off“-Mechanismus vorliegt. Sind hingegen auch andere Reaktionen des o-Ps am Gesamtgeschehen beteiligt, so ist der Zusammenhang zwischen τ_2 und λ_2 und den Zerfallskonstanten sowie der o-Ps -Ausbeute wesentlich komplizierter und muß für jeden einzelnen Fall neu aufgestellt werden (s. Abschnitt 8).

8. Positronium-Chemie in wäßrigen Lösungen

Die Tatsache, daß Ps-Atome in kondensierter Materie existieren können und sich im chemischen Sinne als relativ stabil erweisen, hat schon frühzeitig zu Untersuchungen Anlaß gegeben, welche die Reaktionen von Ps mit H_2O -Molekülen sowie mit in wäßrigen Lösungen vorhandenen Ionen zum Gegenstand haben.

Da die Struktur des Positroniums weitgehend mit der des Wasserstoffatoms übereinstimmt, sollte seine Reaktivität ebenfalls mit der des H-Atoms vergleichbar sein. Es bestehen jedoch, wie gezeigt werden soll, einige grundsätzliche Unterschiede in ihrer Reaktionsweise.

Während sich die Reaktionen von Ps in reinem Wasser am besten durch ein Reaktionsschema beschreiben lassen, wonach die gebildeten o-Ps -Atome durch „Pick-off“-Vernichtung unter Aussendung von zwei Photonen zerfallen, können in wäßrigen Lösungen von Salzen zusätzlich zum „Pick-off“-Prozeß auch andere Reaktionen den Zerfall des o-Ps bewirken (vgl. Abb. 18).

Es ist freilich schwierig, die Vielfalt von möglichen Reaktionen und deren Reaktionskonstanten zu den aus dem Experiment erhaltenen Größen – P_T^0 , der o-Ps Ausbeute, und τ , der Lebensdauer des Positrons oder Positroniums – in Beziehung zu setzen. Eine sorgfältige Untersuchung dieser experimentellen Größen in Abhängigkeit von der Konzentration oder auch von der Temperatur kann jedoch in vielen Fällen sowohl eine Unterscheidung der verschiedenen Reaktionstypen als auch eine Messung der jeweiligen Reaktionskonstante ermöglichen.

Die Auswertung der Ergebnisse von Positron-Lebensdauer-Messungen sei am Beispiel zweier Untersuchungen von Horstman^[29], und Williams und Ache^[27] demonstriert. Schon früher^[30] war eine Beziehung zwischen den chemischen Oxidationspotentialen der gelösten Verbindung und der o-Ps -Vernichtungskonstante in der Lösung beobachtet worden. Dies wies darauf hin, daß der Oxidation des Ps eine Aktivierungsenergie zukommen sollte – was sich wiederum in einer Temperaturabhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit ausdrücken sollte – vorausgesetzt, daß der beobachtete Zerfall des o-Ps tatsächlich über einen Oxidationsmechanismus verläuft.

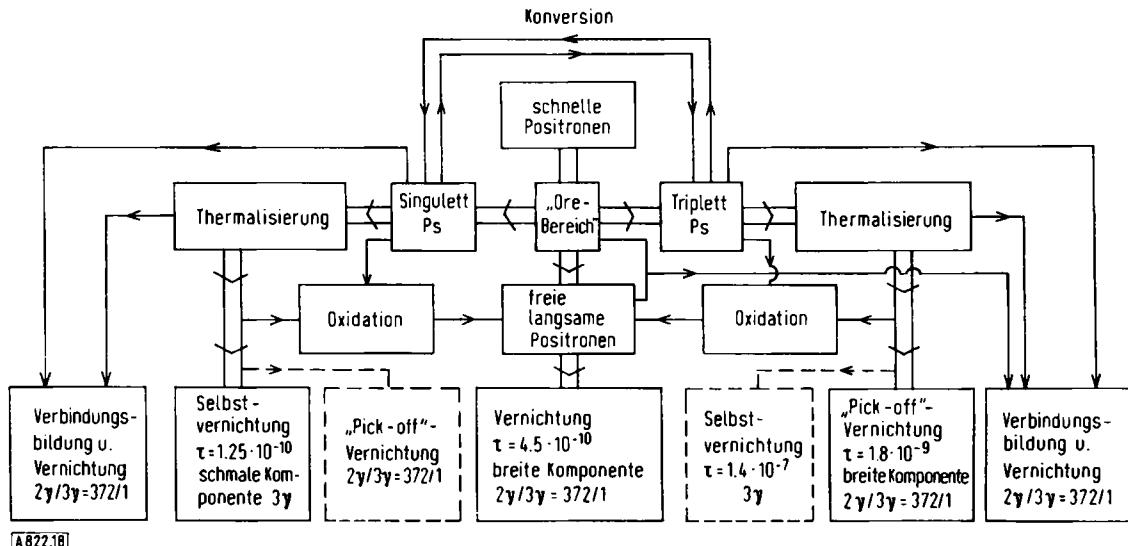


Abb. 18. Fließschema der möglichen Reaktionen von Positronen in wässrigen Lösungen.

Die genannten Autoren untersuchten deshalb die Temperaturabhängigkeit der *o*-Ps-Vernichtung in wässrigen Lösungen von HgCl_2 , SnCl_4 , SbCl_3 , PdCl_2 und KMnO_4 . Diese Verbindungen sind nicht paramagnetisch; Spin-Umwandlung ist daher sehr unwahrscheinlich, und die Analyse der Ergebnisse konnte auf die „Pick-off“-Vernichtung und auf die mögliche Oxidation von *o*-Ps in der Lösung beschränkt werden.

Zunächst soll ganz allgemein die Kinetik in einem System betrachtet werden, in dem sowohl die Vernichtung freier Positronen als auch die „Pick-off“-Vernichtung und die Oxidation des Positroniums unter Rückbildung eines freien, thermischen Positrons möglich sind^[27, 29, 31]. Ist die Entstehung eines Positrons durch $t=0$ gegeben und bezeichnet man die Wahrscheinlichkeit, daß dieses Positron zu einer Zeit t in einem der verschiedenen Zustände beobachtet werden kann wie folgt: $P_S = p\text{-Ps}$, $P_T = o\text{-Ps}$ und $P_F = \text{freies Positron}$, so läßt sich die Zeitabhängigkeit dieser Größen ausdrücken durch:

$$\frac{dP_S}{dt} = -(\lambda_S + \lambda_P + \lambda_O)P_S \quad (20)$$

$$\frac{dP_T}{dt} = -(\lambda_T + \lambda_P + \lambda_O)P_T \quad (21)$$

$$\frac{dP_F}{dt} = -\lambda_F P_F + \lambda_O(P_S + P_T) \quad (22)$$

λ_S bzw. λ_T = Selbstvernichtungskonstante des *p*-Ps bzw. *o*-Ps;
 λ_P = „Pick-off“-Vernichtungskonstante des Ps;
 λ_O = Oxidationskonstante des Ps;
 λ_F = Vernichtungskonstante des freien Positrons.

Im folgenden sei angenommen, daß λ_O die einzige temperaturabhängige Größe ist und daß λ_T als vernachlässigbar klein betrachtet werden kann. Die Auflösung der obigen Gleichungen ergibt dann:

$$P_S = P_S^0 \exp[-(\lambda_P + \lambda_O + \lambda_S)t] \quad (23)$$

$$P_T = P_T^0 \exp[-(\lambda_P + \lambda_O)t] \quad (24)$$

$$P_F = \left(P_F^0 - P_T^0 \frac{\lambda_O}{\lambda_F - (\lambda_O + \lambda_P)} - P_S^0 \frac{\lambda_O}{\lambda_F - (\lambda_O + \lambda_P) - \lambda_S} \right) \exp[-\lambda_F t] \\ + \frac{P_T^0 \lambda_O}{\lambda_F - (\lambda_P + \lambda_O)} \exp[-(\lambda_P + \lambda_O)t] \\ + \frac{P_S^0 \lambda_O}{\lambda_F - \lambda_S - (\lambda_P + \lambda_O)} \exp[-(\lambda_P + \lambda_O + \lambda_S)t] \quad (25)$$

Die in den Zeitspektren beobachteten Koinzidenzen sind, durch die Meßanordnung bedingt, ausschließlich das Resultat der Zwei-Quanten-Vernichtung. Vernachlässigt man den geringen Anteil der freien Positronen, die unter Aussendung von drei Photonen zerfallen, so ergibt sich für die Zwei-Quanten-Vernichtungsrate R_{2q} :

$$R_{2q}(t) = \lambda_S P_S + \lambda_F P_F + \lambda_O(P_S + P_T) \quad (26)$$

Dies ist eine multiexponentielle Funktion von der Form:

$$R_{2q}(t) = A \exp[-\lambda_F t] + B \exp[-(\lambda_S + \lambda_O + \lambda_P)t] \\ + C \exp[-(\lambda_P + \lambda_O)t] \quad (27)$$

Da im allgemeinen $\lambda_S \gg \lambda_O + \lambda_P$ und $\lambda_S \approx \lambda_F$ gilt, ist eine experimentelle Unterscheidung der beiden ersten Glieder von Gl. (27) nicht möglich; sie werden zusammengefaßt in der kurzlebigen Komponente des Zeitspektrums, τ_1 , vorliegen (Abb. 17).

Die Steigung der zweiten, langlebigen Komponente des Zeitspektrums, λ_2 , ist hingegen bestimmt durch die Summe von λ_P und λ_O [drittes Glied in Gl. (27)].

$$1/\lambda_2 = \tau_2 = 1/(\lambda_P + \lambda_O) \quad (28)$$

In gesonderten Experimenten in reinem Wasser, wo nur „Pick-off“-Vernichtung des Ps stattfindet, wurde $\lambda_P = 0.65 \text{ ns}^{-1}$ ermittelt^[27, 29]. Es zeigte keine Temperaturabhängigkeit zwischen 25–100°C und wurde der „Pick-off“-Vernichtungskonstante in den hier untersuchten verdünnten Lösungen gleichgesetzt. Aus der experimentell beobachteten Temperaturabhängigkeit von τ_2 konnte somit λ_O (für KMnO_4 siehe Tabelle 1) und aufgrund der Arrhenius-Beziehung auch die Aktivierungsgenergie für die Oxidation bestimmt werden (Tabelle 2). Sie erreicht Werte zwischen 0.05 und 0.2 eV.

P_T^0 , die *o*-Ps-Ausbeute, kann erhalten werden, wenn man den Teil von Gl. (26), der den Exponenten $\exp[-(\lambda_P + \lambda_O)t]$ enthält, von $+\infty$ bis $-\infty$ integriert. Es resultiert dann die

folgende Beziehung zwischen der Intensität der langlebigen Komponente I_2 und P_T^0 :

$$I_2 = [1 + \lambda_o / (\lambda_F - \lambda_2)] P_T^0 \quad (29)$$

drückt sich auch in der linearen Abhängigkeit von $1/\lambda_o$ von der Viskosität der Lösung η aus (Abb. 19) sowie in der geringen Aktivierungsenergie der Oxidationsreaktionen, die sich mit 0.55–0.2 eV nur wenig von der Aktivierungsenergie

Tabelle 1. Mittlere Lebensdauer von σ -Ps in wässrigen $KMnO_4$ -Lösungen bei verschiedenen Temperaturen, Konzentrationen und pH-Werten [27].

pH	T (°C)	c (n)	30		45		60		75	
			τ_2 (ns)	I_2 (%)	τ_2 (ns)	I_2 (%)	τ_2 (ns)	I_2 (%)	τ_2 (ns)	I_2 (%)
2	0.1	0.41 ± 0.02	—	0.40 ± 0.02	—	0.41 ± 0.02	—	0.41 ± 0.02	—	—
7	0.1	0.42 ± 0.02	—	0.43 ± 0.02	—	0.42 ± 0.02	—	0.42 ± 0.02	—	—
11	0.1	0.40 ± 0.02	—	0.42 ± 0.02	—	0.41 ± 0.02	—	0.46 ± 0.02	—	—
2	0.01	1.6 ± 0.03	31.1	1.05 ± 0.03	34.1	0.99 ± 0.04	35.1	0.94 ± 0.04	38.4	—
7	0.01	1.16 ± 0.03	31.9	1.03 ± 0.03	33.2	0.92 ± 0.03	40.0	0.88 ± 0.04	42.5	—
11	0.01	1.16 ± 0.03	32.1	1.05 ± 0.04	32.8	0.95 ± 0.07	35.0	0.83 ± 0.04	45.0	—
2	0.001	1.73 ± 0.03	26.6	1.70 ± 0.04	26.1	1.64 ± 0.04	29.1	1.52 ± 0.04	31.4	—
7	0.001	1.69 ± 0.03	26.0	1.63 ± 0.04	27.9	1.62 ± 0.04	27.7	1.58 ± 0.04	28.6	—
11	0.001	1.68 ± 0.03	26.7	1.61 ± 0.04	26.7	1.57 ± 0.04	26.7	1.50 ± 0.03	28.9	—

Tabelle 2. Aktivierungsenergie und σ -Ps-Ausbeute (P_T^0) in verschiedenen oxidierenden Lösungen [27, 29].

Substrat	pH	c (n)	E (eV)	P_T^0 (%)
$KMnO_4$	2	0.01	0.12	24.4
	7	0.01	0.14	24.1
	11	0.01	0.16	24.6
	2	0.001	0.44	26.3
	7	0.001	0.15	24.4
	11	0.001	0.11	—
$SnCl_4$	—	0.25	0.10	16
$SbCl_3$	—	0.11	0.13	23
$PdCl_2$	—	0.008	0.03	25
		0.018	0.07	16
$HgCl_2$	—	0.015	0.16	34
	—	0.020	0.16	30
	—	0.031	0.10	33

Obwohl I_2 die in Tabelle 1 wiedergegebene Temperaturabhängigkeit zeigt, bleibt die auf solche Weise berechnete σ -Ps-Ausbeute über den ganzen untersuchten Temperaturbereich konstant (Tabelle 2).

Die Temperaturabhängigkeit der Oxidationskonstante in den untersuchten Lösungen deutet darauf hin, daß die σ -Ps-Atome, die mit kinetischen Energien von einigen eV entstehen, erst oxidiert werden, nachdem sie sich im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung befinden. Dies

für die Viskosität in Wasser (0.06 eV) unterscheidet. Alle diese Befunde lassen auf einen diffusionskontrollierten Oxidationsprozeß in den Lösungen schließen.

In wässrigen $KMnO_4$ -Lösungen ist das chemische Oxidationspotential eine Funktion des p_H -Wertes. Bei unserer Untersuchung^[27] zeigte sich jedoch keine Abhängigkeit der Oxidationskonstante λ_o vom p_H -Wert der Lösung, welcher von 2–11 variiert wurde (Tabelle 1). Dies ist in Einklang mit Goldanskis Resultaten, der die Drei-Quanten-Vernichtungskonstanten im gleichen System maß und dabei ebenfalls keine p_H -Abhängigkeit finden konnte. Jackson und McGervy^[32], die die Oxidation des Ps in Lösungen von MnO_4^- , JO_3^- und Hg^{2+} untersuchten, wiesen bereits auf wesentliche Unterschiede hin, die zwischen dem chemischen Oxidationspotential und der Fähigkeit eines Ions, Ps-Atome zu oxidieren bestehen: Sowohl die kurze Lebensdauer als auch die geringe Konzentration des Ps in Lösung lassen es nicht zu, daß sich wie in klassischen chemischen Reaktionen ein Gleichgewicht einstellt. Daraus folgt, daß chemische und physikalische Parameter, die durch Gleichgewichtsmessungen bestimmt wurden, keine oder nur begrenzte Anwendung in der Positronium-Chemie finden können. Es ist daher wohl auch richtiger, die Oxidation des Ps als einen kinetischen Vorgang zu verstehen, d. h. die beobachteten Oxidationskonstanten spiegeln die Fähigkeit eines einzelnen Ions wider, ein Elektron vom Ps zu abstrahieren.

In ähnlicher Weise wie für den Fall der Oxidation des Ps lassen sich kinetische Gleichungen für Spin-Umwandlungen und andere Reaktionen des Ps in Lösung aufstellen, wodurch aus den experimentellen Daten die Reaktionskonstanten für Spin-Konversion etc. ermittelt werden können. Einige Ionen und Verbindungen, die Oxidation, Spin-Umwandlung oder beides bewirken können, sind zusammen mit den Geschwindigkeitskonstanten für die jeweilige Reaktion in Tabelle 3 zusammengestellt^[33]. Bemerkenswert ist, daß Ionen wie U^{4+} , Ti^{3+} und Ce^{3+} , obwohl paramagnetisch, keine Spin-Konversion zu verursachen scheinen.

Goldanskii^[33] verglich die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Ps mit Fe^{3+} und Fe^{2+} (s. Tabelle 3) mit

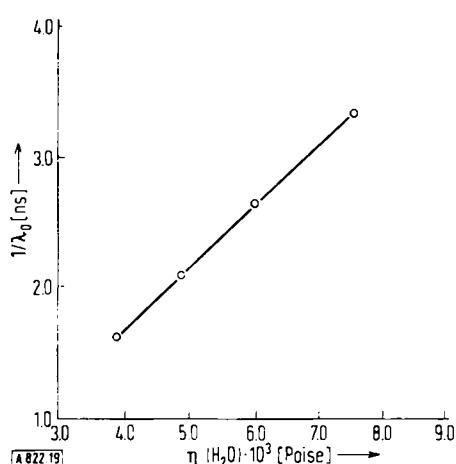


Abb. 19. Reziproke Positronium-Oxidationskonstante $1/\lambda_0$ als Funktion der Viskosität einer wässrigen Lösung (0.01 M $KMnO_4$; pH = 11).

Daten für die Reaktionen von Wasserstoffatomen mit den gleichen Ionen in wässriger Lösung (Fe^{3+} : $1.5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$; Fe^{2+} : $3.3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$) und fand, daß das Positronium in beiden Fällen etwa hundertmal schneller reagiert als das Wasserstoffatom.

Tabelle 3. Reaktionskonstanten für Positronium-Reaktionen in wässrigen Lösungen [3].

Acceptor	$K_R (\text{cm}^3/\text{s})$	Acceptor	$K_R (\text{cm}^3/\text{s})$
Fe^{3+}	$2 \cdot 10^{-11}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$1.5 \cdot 10^{-10}$
Cu^{2+}	$8 \cdot 10^{-12}$	CrO_4^{2-}	$1.5 \cdot 10^{-11}$
Ti^{4+}	$3.3 \cdot 10^{-12}$	MnO_4^-	$2.7 \cdot 10^{-11}$
UO_2^{2+}	$1.2 \cdot 10^{-11}$	Fe^{2+}	$3.5 \cdot 10^{-12}$
Ce^{4+}	$2.8 \cdot 10^{-11}$	Mn^{2+}	$2.5 \cdot 10^{-12}$
Sn^{4+}	$0.9 \cdot 10^{-11}$	Ni^{2+}	$2.75 \cdot 10^{-12}$
Cr^{3+}	$3.3 \cdot 10^{-12}$	Co^{2+}	$3.3 \cdot 10^{-12}$
U^{4+}	$< 10^{-14}$	H_2SO_4	$< 10^{-14}$
Ti^{3+}	$< 10^{-14}$	Na_2SO_4	$< 10^{-14}$
Ce^{3+}	$< 10^{-14}$	NaCl	$< 10^{-14}$
Pb^{2+}	$< 10^{-14}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$< 10^{-14}$
Nd^{3+}	$\approx 10^{-13}$		

Eine Erklärung für diesen Unterschied wird weitgehend davon abhängen, ob man annimmt, daß die beobachtete Reaktionskonstante K_R durch Diffusion kontrolliert wird (Diffusionskonstante K_D), d. h. durch die Zahl der Zusammenstöße zwischen den Lösungsmittelzellen, in denen sich das Ps oder das Fe-Ion befinden, oder durch die Reaktionswahrscheinlichkeit pro Zusammenstoß der beiden Reaktionspartner (kinetische Konstante K_k) innerhalb einer Lösungsmittelzelle. Da zwischen diesen Größen die Beziehung gilt:

$$1/K_R = 1/K_D + 1/K_k \quad (30)$$

ist im ersten Fall $K_R \approx K_D$ und im zweiten Fall $K_R \approx K_k$.

Wenn man nun für die Diffusionskonstante K_D den größten für K_R beobachteten Wert aus Tabelle 3 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $1.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$) einsetzt, dann ergibt sich für die „wahre“ kinetische Konstante der ($\text{Ps} + \text{Fe}^{3+}$)-Reaktion: $2.3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$. Nimmt man weiterhin an, daß der Unterschied zwischen den kinetischen Konstanten für die ($\text{Ps} + \text{M}$)- und ($\text{H} + \text{M}$)-Reaktion ($\text{M} = \text{Fe}^{2+}$ oder Fe^{3+}) ausschließlich durch die unterschiedliche Aktivierungsenergie E bestimmt ist und daß die Zahl der Zusammenstöße der Reaktionspartner in beiden Fällen gleich ist, so berechnet sich: $E_{\text{H}} - E_{\text{Ps}} \approx 3 \text{ kcal/mol}$, was nach Ansicht Goldanskis^[3] auf einen „Tunneleffekt“ für den Fall der Ps-Reaktion hinweisen könnte. Ist jedoch das Verhältnis der Zahl der Zusammenstöße in den beiden Systemen durch $v_{\text{PsM}}/v_{\text{HM}}$ oder $\sqrt{m_{\text{H}}/m_{\text{Ps}}} \approx 30$ gegeben, so wäre das Ergebnis praktisch eine völlige Übereinstimmung der Aktivierungsenergien der H- und Ps-Reaktionen mit Fe^{2+} oder Fe^{3+} . Eine Unterscheidung zwischen diesen Alternativen ist zur Zeit noch nicht möglich. Allgemein läßt sich aber sagen, daß die Bestimmung der wahren kinetischen Konstanten K_k von Ps-Reaktionen, beispielsweise durch Extrapolation zu extrem niedrigen Viskositäten ($K_D \gg K_k$) interessante Möglichkeiten für das Studium der Reaktionsmechanismen in Verbindung mit Zusammenstößen von Lösungsmittelzellen eröffnet.

Der Einfluß der Komplexbildung und der damit einhergehenden Spin-Delokalisierung oder „Verschmierung“ der Elektronendichte in der äußeren Sphäre von Komplexen (in Lösungen) auf die Reaktionen des Positroniums wurde ebenfalls von Goldanskii et al.^[3,3] untersucht.

Sie bestimmten die Reaktionskonstanten für Spin-Umwandlungen, verursacht durch die Anwesenheit paramagnetischer Zentren in Co^{2+} - oder Fe^{2+} -Wasser-Propanol-Gemischen verschiedener Zusammensetzung. Eine Auswahl der Ergebnisse ist in Abb. 20 als Funktion der Lösungsmittelzusammensetzung unter Andeutung des jeweilig vorliegenden Komplexes dargestellt. Die Autoren schließen aus diesen Untersuchungen, daß die ungepaarten Elektronen des paramagnetischen Zentralatoms durch die Koordinationssphäre blockiert sind und keinen Einfluß auf die Ps-Reaktion nehmen können. Die Reaktionskonstante der Spin-Umwandlung ist daher im wesentlichen

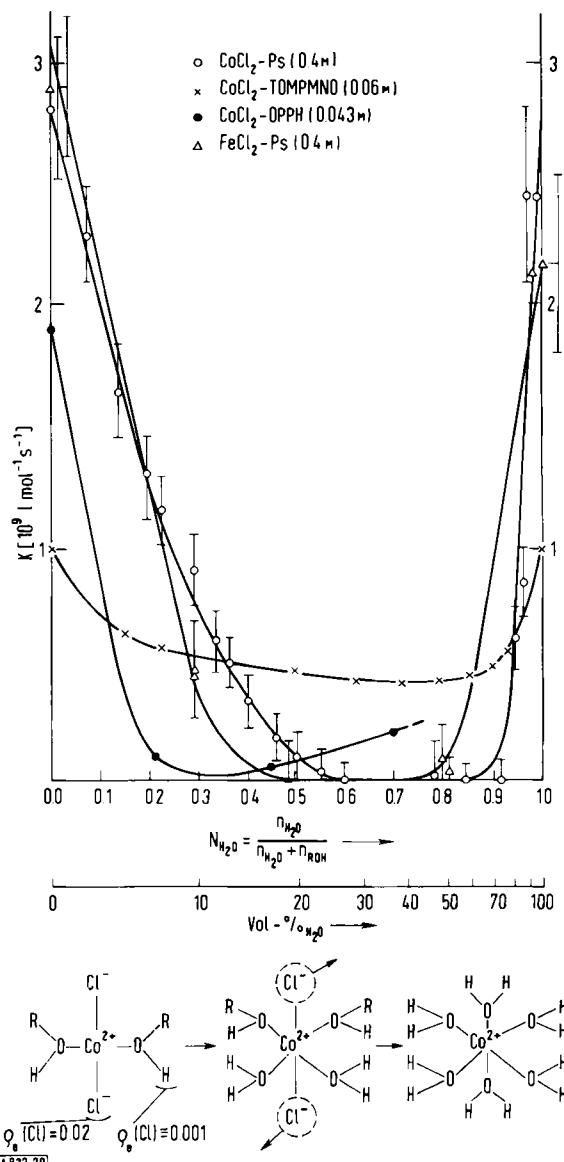


Abb. 20. Reaktionskonstanten für Positronium-Quenching durch Spin-Umwandlung, hervorgerufen durch die Anwesenheit paramagnetischer Zentren in Wasser-Propanol-Gemischen (0.01 M CoCl_2 oder FeCl_2) als Funktion der Lösungsmittelzusammensetzung; Einwirkung von Tetraoxymethylpentamethylennitroxid (TOMPMNO) oder Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) auf das Substrat [3].

bestimmt durch die Konzentration ungepaarter Elektronen in den Liganden – z. B. am Chlor, wenn der Alkohol das Lösungsmittel, oder am Sauerstoff, wenn Wasser das Lösungsmittel ist. Wie aus Abb. 20 hervorgeht, erreicht die Reaktionskonstante in den reinen Lösungsmitteln ein Maximum, wogegen in Gemischen, die zwischen 50 und 80% Wasser enthalten, die Spin-Umwandlung praktisch unterdrückt ist. Die Erklärung dafür kann darin gesehen werden, daß in Gemischen der zuletzt genannten Zusammensetzung die Elektronen, die in diesem Fall auf dem Sauerstoff der Solvatgruppen konzentriert sind, durch Bildung intermolekulärer Wasserstoffbrücken mit Lösungsmittelmolekülen blockiert werden und nicht mehr mit dem Ps in Wechselwirkung treten können.

In ähnlicher Weise kann auch der Einfluß der Delokalisierung ungepaarter Elektronen auf Ps-Reaktionen im System $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Wasser-Propanol verstanden werden^[3] (Abb. 21). Hier ist selbst in reinem Propanol die Reaktionskonstante relativ klein, da – im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Fall – keine Chloratome als Träger ungepaarter Elektronen fungieren und die Sauerstoffatome der Alkoholgruppen als Sitz der ungepaarten Elektronen nur schwer zugänglich sind. Nach Ersatz der Alkohol- durch Wassergruppen, in denen der Zutritt zum Sauerstoff sterisch weniger gehindert ist, steigen die Reaktionskonstanten stark an.

Dagegen scheinen Komplexbildung und Spin-Delokalisierung nur wenig Einfluß auf die Oxidation des Ps zu haben. Goldanskii et al.^[34] verglichen Lebensdauer sowie Intensität der langlebigen Komponente in Zeitspektren von Fe^{III} -Verbindungen, bei denen in wäßriger Lösung entweder keine Komplexbildung (z. B. Perchlorat) oder aber zum Teil starke Komplexbildung (Sulfate, Cyanoferrate) auftritt, konnten jedoch keinerlei Abhängigkeit der Oxationskonstanten vom jeweils anwesenden Komplex feststellen.

Besonderes Interesse hat in den letzten Jahren die Frage nach der Existenz von Positronium-Verbindungen in wäßrigen Lösungen gefunden.

Green und Bell^[35] beobachteten in den Positron-Zeitspektren wäßriger Nitrit- und Nitrat-Lösungen einen starken Abfall von I_2 , der Intensität der langlebigen Komponente, mit steigender Ionenkonzentration, während die dazugehörige Lebensdauer τ_2 sich praktisch nicht änderte. Die Erklärung, die für diesen Effekt herangezogen wurde, verlangt einen Mechanismus, nach dem die NO_2^- - oder NO_3^- -Ionen Positronen einfangen und dadurch mit der Ps-Bildung in Konkurrenz treten. Es war jedoch nicht ganz einfach einzusehen, warum ein solcher Einfang auf diese beiden Ionen beschränkt sein sollte, wenn andere Anionen keinen derartigen Effekt zeigen. McGervey und Jackson^[32] zogen darum die Möglichkeit in Betracht, daß eine Oxidation des Ps durch diese Ionen stattfindet, noch bevor es thermische Energien erreicht hat. In diesem Fall wäre seine Lebensdauer so stark verkürzt, daß es mit dem Resultat der p -Ps-Vernichtung sowie der Vernichtung des freien Positrons in der kurzebigen Komponente des Zeitspektrums τ_1 zusammengefaßt erschiene. Die einzige sichtbare Folge davon wäre dann eine Verringerung der Zahl derjenigen o -Ps-Atome, die thermische Energien erreichen

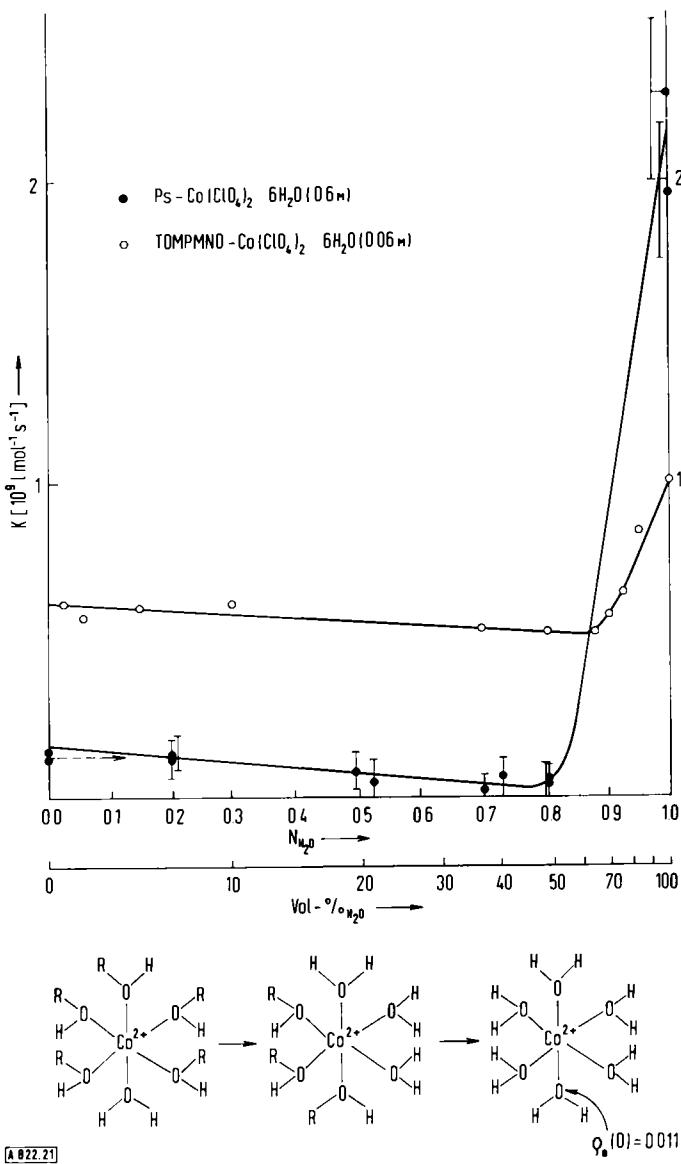
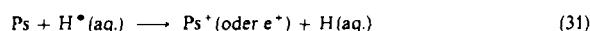


Abb. 21. Reaktionskonstanten für Positronium-Quenching mit $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.6 M), ohne sowie in Anwesenheit von TOMPMNO, als Funktion der Zusammensetzung des Lösungsmittels Wasser-Propanol [3].

und dort reagieren, was sich in erster Linie durch eine Änderung von I_2 bemerkbar machen sollte, während τ_2 konstant bliebe. Die Ergebnisse von Winkelverteilungsmessungen^[36] deuten hingegen darauf hin, daß ein Teil der in diesen Lösungen vernichteten Positronen über einen Zustand zerfällt, der weder mit dem des freien Positrons noch mit dem des o -Ps identisch ist, was die Hypothese einer Positronium-Verbindung unterstützen würde.

Eine andere Alternative stammt von Tao und Green^[37], die kürzlich das Problem der Ps-Verbindungsbildung erneut untersuchten, indem sie die Positron-Lebensdauer-Spektren an einer Reihe von Oxosäuren wie H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4 und HNO_3 sowie von HCl , HF , NH_3 (alle in wäßriger Lösung) und H_2O aufnahmen. Die dabei beobachteten Intensitäten I_2 der wäßrigen Oxosäuren sind in Abb. 22 wiedergegeben. Sie zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Säurekonzentration, während die dazugehörige Lebensdauer τ_2 praktisch konstant bleibt. Die lineare Extrapolation (\rightarrow Säure-Molenbruch 0) dieser Kurven

führt in allen Fällen zu einem Wert von 17% für I_2 , der sich von I_2 in reinem Wasser erheblich unterscheidet. Die Autoren nehmen daher einen gemeinsamen Mechanismus für die Änderung von I_2 an, der bei niedrigen Säurekonzentrationen wirksam ist: Die Oxidation von „heißen“ (nicht thermischen) o-Ps -Atomen durch H^+ -Ionen via einfacher Elektronenübertragung.



Aus der gleichen Abb. ergibt sich auch, daß die I_2 -Werte im Konzentrationsbereich zwischen $n_{\text{säure}} = 0.3$ und 0.7 ungefähr konstant bleiben. Man schloß eine unterschiedliche Änderung des „Ore-Bereichs“ in diesen Systemen als eine Erklärung für den Effekt aus, da sie die beobachtete Veränderung von I_2 in $\text{HClO}_4-\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ nicht plausibel machen kann. (Normalerweise erwartet man durch die Anwesenheit eines Additivs eine Verbreiterung des Ore-Bereichs, da nunmehr Ps nicht nur im Ore-Bereich des Lösungsmittels, in diesem Fall H_2O , sondern auch im Ore-Bereich des Additivs, hier die Säure, gebildet werden kann, wodurch die Ps-Ausbeute erhöht werden sollte; vgl. dazu auch die Bemerkungen in Abschnitt 9.) Gegen die andere Möglichkeit, daß Positronen-Einsfang – wie ursprünglich von Green und Bell^[35] im Falle von NO_3^- gefordert – die Ursache der relativen Lage der I_2 -Plateaus für die verschiedenen Systeme in Abb. 22 ist, spricht, daß man in Analogie zu den entsprechenden Wasserstoffverbindungen dann erwartete, daß die Bildung oder auch die Stabilität von $e^+\text{ClO}_4^-$, $e^+\text{HSO}_4^-$ und $e^+\text{H}_2\text{PO}_4^-$ die von $e^+\text{NO}_3^-$ bei weitem übertrifft, da HNO_3 wesentlich stärker dissoziert ist als die anderen Säuren. Die I_2 -Werte sollten demnach eine umgekehrte Lage zeigen als in Abb. 22 dargestellt.

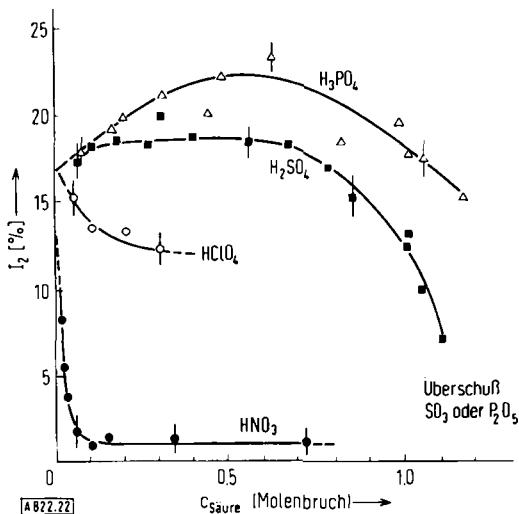
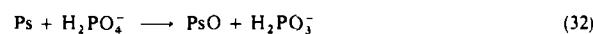


Abb. 22. Intensität I_2 der langlebigen Komponente in Positron-Lebensdauer-Spektren einiger Systeme Oxosäure-Wasser [37].

Tao und Green gelangten daher zur Überzeugung, daß der in diesen Systemen wirksame Reaktionsmechanismus die Bildung einer Ps-Verbindung einschließt, z. B.:



Damit ganz allgemein in einer Reaktion des Typs:



eine stabile Ps-Verbindung gebildet werden kann, muß zunächst die Dissoziationsenergie der Ps-Verbindung (D_{PA}) positiv sein. Weiterhin ist die Minimumenergie, die das Positronium mitbringen muß, um die Reaktion zu ermöglichen, durch $D_{\text{AB}} - D_{\text{PA}}$ bestimmt, wobei D_{AB} die Dissoziationsenergie der Verbindung AB ist.

Ist nun $D_{\text{AB}} - D_{\text{PA}} > E_{\text{therm.}}$, dann kann die Reaktion nicht mit thermischen Ps-Atomen stattfinden. $D_{\text{AB}} - D_{\text{PA}}$ stellt so die untere Energieschwelle für diese Reaktionen dar, wenn die Aktivierungsenergie vernachlässigt werden kann. Im Falle $D_{\text{AB}} - D_{\text{PA}} < 0$ kann die Reaktion hingegen auch bei thermischen Energien ablaufen.

Für die Intensität der langlebigen Komponente, I_2 , erhält man die Beziehung^[32]

$$I_2 \sim \frac{D_{\text{AB}} - D_{\text{PA}}}{V} \quad (34)$$

V = Ionisierungspotential von AB.

Im vorliegenden Beispiel sind Werte für D_{AB} bekannt ($\text{H}_2\text{PO}_4^--\text{O}$, etc.). D_{PA} für PsO kann nach Ansicht der Autoren nach einer empirischen Methode abgeschätzt werden: Sie tragen dazu die Werte für D_{AB} als eine Funktion von $I_2 - I_2$ gemessen im konstanten Bereich der Kurven von Abb. 22 – auf (Abb. 23). Nach Gl. (34) nimmt I_2 den

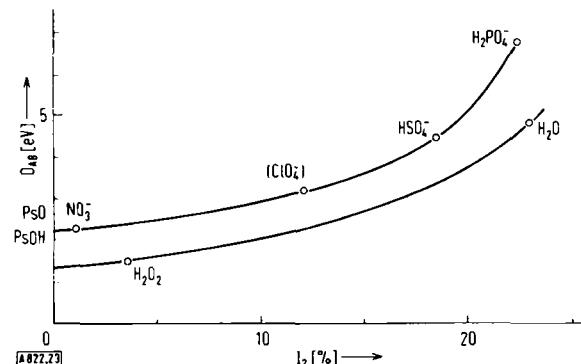


Abb. 23. Empirische Beziehung zwischen den Werten von D_{AB} und I_2 .

Wert 0 an, wenn $D_{\text{AB}} = D_{\text{PA}}$. D_{PA} kann daher durch die Extrapolation der Kurve in Abb. 23 nach $I_2 = 0$ erhalten werden. Die numerische Auswertung ergibt $D_{\text{PA}} = 2.2$ eV (Dissoziationsenergie von $\text{Ps}-\text{O}$), wenn man die Aktivierungsenergie der Reaktion vernachlässigt. Da also $D_{\text{AB}} - D_{\text{PA}} > 0$, sollten diese Verbindungen nur durch Reaktionen von „heißen“ Ps-Atomen erzeugt werden können. Die Bindungsenergien einer Reihe anderer Ps-Verbindungen wurden in ähnlicher Weise bestimmt; sie sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Obgleich die skizzierte Theorie sicherlich den experimentellen Befunden gerecht wird, ist es z. B. nicht ganz einfach einzusehen, warum die Ps-OH-Bindung schwächer sein soll als die Ps-O-Bindung, wenn die entsprechenden Was-

serstoffverbindungen den umgekehrten Trend zeigen ($H-OH$ 5.0 eV; $H-O$ 4.5 eV). Ohne Zweifel sind auf diesem Gebiet noch weitere Studien nötig, bevor eine endgültige und allgemeine Erklärung der in wässrigen Lösungen beobachteten Phänomene möglich wird.

Tabelle 4. Bindungsenergien in Positronium-Verbindungen [37].

Verbindung	D_{PA} (eV)
Ps—O	2.2 ± 0.5
Ps—OH	1.3 ± 0.5
Ps—Cl	2.0 ± 0.5
Ps—F	2.9 ± 0.5
Ps—CH ₃	≈ 0.0
Ps—NH ₂	≈ 0.0

9. Positronium-Chemie in der Gasphase

Einige neuere Untersuchungen widmen sich der Bildung von Positron-Verbindungen in Gasen unterhalb des „Ore-Bereichs“.

Positronen, deren kinetische Energie unter die untere Ore-Schwelle gesunken ist, können in elektrischen Feldern wieder auf die Energien des Ore-Bereichs beschleunigt werden. Theoretisch sollte es dadurch möglich sein, nahezu 100-proz. Ausbeuten an Positronium zu erhalten. Findet jedoch eine Verbindungsbildung unterhalb des Ore-Bereichs statt, so fallen diese Positronen, da sie in gebundener Form äußerst schnell vernichtet werden, für die Ps-Bildung aus. Das Auftreten von e^+ -Verbindungen kann daher an einer Verringerung der ansonsten unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes gesteigerten Ps-Ausbeute erkannt werden (vgl. Abb. 7). Die Ps-Ausbeute wurde hier wie in vielen anderen Fällen (nicht ganz korrekt) der Intensität I_2 der langlebigen Komponente in den Zeitspektren gleichgesetzt.

Hughes et al.^[39, 40] beobachteten, daß in Edelgasen (He, Ne, Ar) wie auch in H₂ und N₂ die Anwesenheit eines elektrischen Feldes die erwartete Zunahme von I_2 bewirkt, während in einer Reihe von anderen Gasen wie CO₂, CH₄, C₂H₆ und C₂Cl₂F₂ ein solcher Effekt ausbleibt. Geringe Mengen der letztgenannten Gase, als Beimischung in Argon, unterdrücken die unter gleichen experimentellen Bedingungen in reinem Ar gefundene verstärkte Ps-Bildung.

Die Autoren erklären diese Befunde damit, daß in CO₂, CH₄, C₂H₆ und C₂Cl₂F₂ Positron-Einfangprozesse, welche zur Verbindungsbildung führen, den Effekt des elektrischen Feldes (Beschleunigung der Positronen auf „Ore-Energien“ und damit verstärkte Ps-Bildung) kompensieren oder sogar überkompensieren.

Interessante Beobachtungen konnten von Leung und Paul^[41] an Argon-Propan-Gemischen in der gasförmigen und flüssigen Phase gemacht werden: Die I_2 -Werte steigen beim Übergang von flüssig zu gasförmig beträchtlich an und gehen durch ein Maximum beim Anteil von 7–10% Propan (Tabelle 5). Dies wäre in Einklang mit der Vorstellung, daß Ps, wenn es im Ore-Bereich gebildet wird, in der flüssigen Phase eine größere Wahrscheinlichkeit besitzt, in einem der nächsten Zusammenstöße wieder zu zerfallen oder durch „Pick-off“ zerstört zu werden als in der Gas-

phase. C₃H₈-Moleküle könnten die Ps-Atome durch Energietransfer in unelastischen Zusammenstößen stabilisieren; in der Gasphase sollte dieser Effekt weniger Einfluß ausüben, womit sich die dort beobachteten, nur geringfügigen Änderungen von I_2 mit der C₃H₈-Konzentration erklären ließen.

Brandt und Feibus^[42] berechneten den Einfluß von geringen Beimischungen eines Additivs, dessen Ionisationspotential und damit auch sein Ore-Bereich unter dem des Substrats liegen, auf die Ps-Ausbeute. Sie berücksichtigen dabei die Möglichkeit, daß Positronen, die nicht im Ore-

Tabelle 5. Positronium-Ausbeuten in gasförmigen und flüssigen Argon-Propan-Mischungen [41].

Substrat	I_2 (Gasphase) (%)	I_2 (flüssige Phase) (%)
Ar	35.2 ± 3.5	10 ± 1
Ar + 0.2% C ₃ H ₈	{ (relativ: P=1) }	20 ± 2
Ar + 0.5% C ₃ H ₈	{ (relativ: P=0.96–0.97) }	27 ± 2
Ar + 7 % C ₃ H ₈		64 ± 3
Ar + 10 % C ₃ H ₈	52.8 ± 3.7	
Ar + 22 % C ₃ H ₈	45.1 ± 5.0	
C ₃ H ₈	43.0 ± 2.7	39 ± 2

Bereich des Substrats unter Ps-Bildung eingefangen worden sind, nun im Ore-Bereich des Additivs Positronium erzeugen. Danach können selbst kleinste Verunreinigungen erhebliche Änderungen in der Ps-Ausbeute mit sich bringen. Dieses Modell scheint ebenfalls eine sehr überzeugende Erklärung der im Argon-Propan-System aufgefundenen Vorgänge zu bieten.

Die im Rahmen dieser Arbeiten postulierten Positron-Verbindungen stellen ein interessantes Phänomen dar – nicht nur in dem Sinne, daß hier eine Positronenschale im Atom oder Molekül vorläge, sondern auch deshalb, weil völlig neue Arten von interatomaren Bindungen sowie Verbindungstypen auftreten könnten. Es ist zu hoffen, daß weitere Untersuchungen bald mehr zu ihrer Charakterisierung beitragen werden. Auf eine theoretische Behandlung der Positron-Verbindungen des Typs e^+He etc. soll hier verzichtet werden, sie ist u. a. in [3, 4] zu finden.

10. Positronium-Chemie in der flüssigen Phase

Bei einfachen Kohlenwasserstoffen, wo die entstehenden o-Ps-Atome im wesentlichen über den „Pick-off“-Mechanismus vernichtet werden, kann das Ausmaß der Ps-Bildung in der flüssigen Phase gut aufgrund der Intensität der langlebigen Komponente I_2 in den Zeitspektren abgeschätzt werden. Obwohl das Ore-Modell speziell für gasförmige Systeme entwickelt wurde, besteht hier eine gute Übereinstimmung zwischen den nach Ore berechneten P^0 -Werten und den gemessenen Werten für I_2 ^[2]. Hingegen weichen bei Alkoholen und besonders bei den halogensubstituierten Benzolderivaten die experimentellen Ergebnisse erheblich von den Ore-Werten ab.

Hatcher^[43] konnte zeigen, daß sich eine bessere Übereinstimmung im Falle der monohalogenierten Aromaten erzielen läßt, wenn die Dissoziationsenergie der schwächsten

Bindung im Molekül (C-Halogen) anstelle des ersten Anregungspotentials als obere Grenze des Ore-Bereichs angesehen wird (Tabelle 6). Wendet man allerdings dieses modifizierte Ore-Modell auf die monohalogenierten Propane an, so würde man in solchen Systemen praktisch keine Ps-Bildung erwarten, während die experimentellen Werte ähnlich wie bei den monohalogenierten Aromaten, zu $I_2 = 16\text{--}4\%$ gefunden werden (Tabelle 6). Dieser Befund scheint darauf hinzudeuten, daß die Ps-Bildungswahrscheinlichkeit mehr durch die Natur des Halogens bestimmt wird und weniger eine Eigenschaft des Gesamt-moleküls ist.

Tabelle 6. Beobachtete und nach Hatcher berechnete σ -Ps-Ausbeuten in halogenierten Kohlenwasserstoffen [38, 43].

Substrat A-B	V (eV) [a]	D _{A-B} (eV)	I ₂ (berechnet) (%) [b]	I ₂ (beobachtet) (%)
C ₆ H ₅ -F	9.19	4.98	21	24 ± 2
C ₆ H ₅ -Cl	9.07	3.72	12	14 ± 7
C ₆ H ₅ -Br	8.98	3.07	7.4	6 ± 2
C ₆ H ₅ -J	8.73	2.47	4.6	4 ± 2
C ₃ H ₇ -Cl	10.7	3.4	<0	16 ± 2
C ₃ H ₇ -Br	10.29	3.0	<0	10 ± 2
C ₃ H ₇ -J	9.41	2.5	<0	4 ± 2

[a] Ionisierungspotential von AB.

$$[b] I_2 = \frac{3}{4} \cdot \frac{D_{A-B} - (V - 6.8)}{V}$$

Tao und Green^[38] haben das Problem der Ps-Bildung in der flüssigen Phase systematisch untersucht und gelangten zu der Ansicht, daß die Ps-Ausbeute – wie im ursprünglichen Ore-Modell gefolgert – durch das Ionisierungspotential V des Substrats (obere Grenze) und [V – 6.8 eV] (untere Grenze) bestimmt ist. Sie fanden, daß zwischen der wahren Ps-Ausbeute, P^0 , und der gemessenen Intensität, I_2 , ein Zusammenhang besteht, welcher sehr stark vom Typ der Reaktion abhängt, die das Ps ausführt – wie „Pick-off“, Spin-Umwandlung, Oxidation, Verbindungsbildung, Reduktion etc. Während z. B. beim einfachen „Pick-off“ I_2 proportional der Weite des Ore-Bereichs ist, ergibt sich für I_2 im Falle einer Verbindungsbildung von Ps mit anschließendem Zerfall gemäß Gl. (33) eine Abhängigkeit entsprechend Gl. (34).

Läuft die Reaktion zwischen Ps und den monohalogenierten Kohlenwasserstoffen via Verbindungsbildung mit anschließendem Zerfall ab.



so ergibt sich also ganz zwangsläufig eine Erklärung für den in Tabelle 6 zu beobachtenden Trend: Die Bindungsenergien der C-Halogen- wie auch der Ps-Halogen-Bindungen (Tabelle 4) sind überwiegend eine Funktion des Halogenatoms, woraus folgt, daß die Schwellenenergie $D_{AB} - D_{PA}$ ebenfalls ausschließlich von der Natur des Halogens abhängt. Da V innerhalb dieser Serie nur wenig variiert, ist I_2 durch das Halogenatom bestimmt. $D_{AB} - D_{PA}$ nimmt in diesen Systemen positive Werte an, d. h. die Reaktion sollte nur mit „heißen“ Ps-Atomen möglich sein.

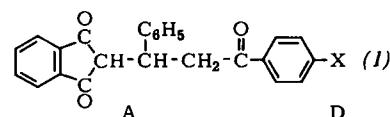
Eine Alternative zu den obigen Vorstellungen stammt von Hatcher et al.^[44], die das beobachtete Absinken der I₂-

Werte mit zunehmendem Dipolcharakter des Substratmoleküls auf eine „Selbstunterdrückung“ der Ps-Bildung durch die konkurrierende Positronen-Einfangreaktion zurückzuführen versuchten.



Dafür spräche auch, daß I_2 nicht nur bei den Halogen-derivaten und Alkoholen diesem Trend folgt, sondern sich ebenso beim Xylool-System, wo der induktive Effekt der Methylgruppen in der Reihenfolge $o > m > p$ zu einer Ver-minderung negativer elektrischer Ladung auf den Substi-tuenten führt, entsprechend ändert: $o: 32\%$, $m: 25\%$ und $p: 16\%$.

Ein interessantes Ergebnis wurde in diesem Zusammenhang von Zalukaev et al.^[4,5] mitgeteilt: Die Antivitamin-K-Aktivität bei Verbindungen des Typs (1)

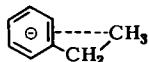


ist ausschließlich durch den Substituenten X bestimmt, der vom Indan-1,3-dion-3-yl-Reaktionszentrum durch wenigstens zwei gesättigte Kohlenstoffatome getrennt ist. Der Einfluß des Substituenten X auf die Hypokoagulations-Aktivität wurde mit der Existenz eines intramolekularen Ladungsübertragungskomplexes zwischen dem Indandionyl- und dem Aroyl-Rest des Moleküls gedeutet, wobei der β -Diketon-Teil die Rolle des Acceptors (A) und die Carbonylgruppe einschließlich der Alkylphenylgruppierung die des Donors (D) annimmt. Die Autoren stellten

Tabelle 7. Prothrombin-Index und Positron-Vernichtung bei Indan-1,3-dion-Derivaten [45].

Aryl in (I)	Prothrombin-Index	I ₂ (%)	Positron-Vernichtung τ ₂ (10 ⁻¹⁰ s)
<chem>Cc1ccccc1</chem>	8	0	0
<chem>c1ccccc1</chem>	50	0	0
<chem>Cc1cc(C)c(O)cc1</chem>	63	—	—
<chem>Oc1ccccc1</chem>	71	—	—
<chem>Cc1ccccc1C</chem>	90	19.2 ± 5.8	7.3 ± 2.2
<chem>Cc1ccccc1</chem>	100	15.2 ± 4.5	6.6 ± 2
<chem>O=C1C(=O)C(=C2C=CC=C2)C(=O)C1</chem>	40	0	0
<chem>O=C1C(=O)C(=C2C=CC=C2)C(=O)C1Cc3ccccc3</chem>	100	18.8 ± 5.6	4.8 ± 1.4

fest, daß in der Reihe der Alkylbenzole sowie auch in der Reihe der Indanylderivate des Typs (I), die die Endgruppe $-C_6H_4X$ enthalten ($X = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7$, und C_4H_9), I_2 bei $X = C_2H_5$ ein Minimum erreicht, was mit einem Maximum der Antikoagulationswirkung oder einem Minimum des Prothrombin-Index (Tabelle 7) zusammenfällt. Sie schreiben dies der Bildung eines zusätzlichen Ladungsübertragungskomplexes zwischen Ring und Äthylgruppe zu, welcher die Elektronen-Donor-Eigenschaft des Äthylbenzolrests verstärkt:



Damit scheint eine interessante Beziehung zwischen der Ps-Ausbeute und der homolytischen Verschiebung der Elektronendichte im Molekül und somit auch der Stabilität von Ladungsübertragungskomplexen hervorzutreten, die letzten Endes die biologische Aktivität gewisser Verbindungen maßgeblich bestimmen.

Wie bereits ausgeführt, kann eine Abnahme von I_2 ohne gleichzeitige Änderung der dazugehörigen Lebensdauer τ_2 entweder durch gehemmte Ps-Bildung oder durch chemische Reaktion des Ps – bevor es thermische Energien erreicht hat – hervorgerufen werden.

Die Frage, ob nun gehemmte Ps-Bildung oder Reaktionen „heißer“ Ps-Atome z. B. für das drastische Absinken von I_2 in Benzol bei Zusatz von CCl_4 (Abb. 24) verantwortlich sind, wurde kürzlich von Chuang und Tao^[46] durch die Messung der Zeitspektren von Silicagelen, an denen kleine Mengen der zu untersuchenden Substrate adsorbiert waren, beantwortet.

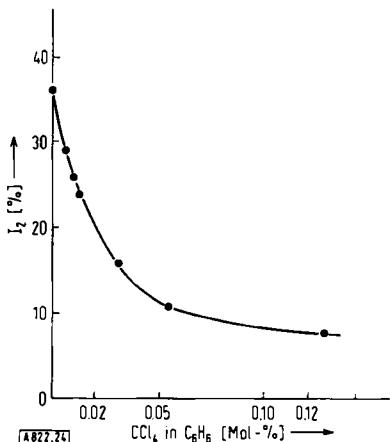


Abb. 24. Hemmung der Positronium-Bildung in Benzol bei Gegenwart geringer Anteile von Tetrachlorkohlenstoff [49].

Brandt und Paulin^[47] hatten bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Positronen-Vernichtung von der Teilchengröße fester Stoffe wie SiO_2 , Al_2O_3 oder MgO drei Komponenten in den Zeitspektren isolieren können. Die ersten beiden, mit mittleren Lebensdauern von $\tau_1 = 0.4$ ns und $\tau_2 = 2$ ns, sind wie üblich der Vernichtung des freien Positrons sowie des p -Ps (τ_1) bzw. der Vernichtung des o -Ps (τ_2) zuzuordnen. Die Lebensdauer der dritten Kom-

ponente jedoch nähert sich der theoretischen Lebensdauer des freien o -Ps von $1.4 \cdot 10^{-7}$ s. Die Intensität dieser Komponente (I_3) wächst mit abnehmender Teilchengröße des Substrats zu Lasten von I_2 . Die Beobachtungen wurden mit einer Diffusion des gebildeten o -Ps (bis zu 95% aller Ps-Atome) aus der festen Phase interpretiert.

Unter Benutzung dieser „ o -Ps-Quelle“ fanden Chuang und Tao^[46], daß die Lebensdauer (τ_3) und Intensität (I_3) dieser Komponente durch Anwesenheit geringer Mengen Jod drastisch beeinflußt werden (Abb. 25), während wesentlich größere Mengen CCl_4 adsorbiert werden müssen, um den gleichen Effekt zu erzielen (Abb. 26).

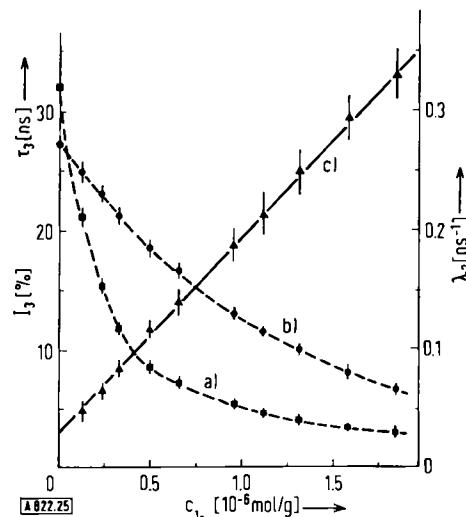


Abb. 25. Lebensdauer (τ_3) und Intensität (I_3) der dritten (langlebigen) Komponente in Positron-Lebensdauer-Spektren von Silicagel als Funktion der Beladung mit Jod [46]: a) τ_3 ; b) I_3 ; c) $\lambda_3 = 1/\tau_3$.

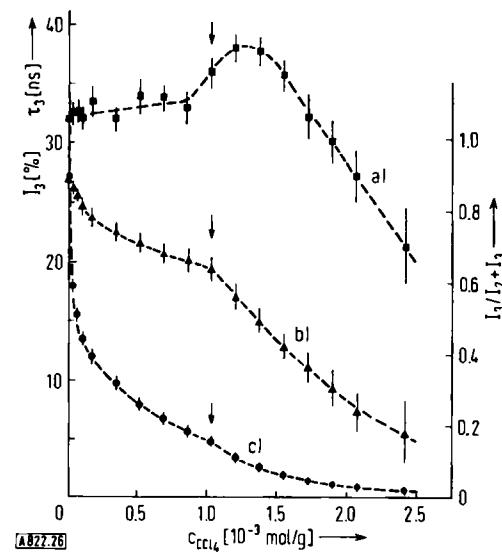


Abb. 26. τ_3 und I_3 in Positron-Lebensdauer-Spektren von Silicagel als Funktion der Beladung mit Tetrachlorkohlenstoff [46]: a) τ_3 ; b) I_3 ; c) $I_3/I_2 + I_3$.

Die Anziehung zwischen einem o -Ps-Atom und der Poren-Oberfläche des Adsorbens wird im wesentlichen durch van-der-Waals-Kräfte bewirkt. Die Wahrscheinlichkeit für Ps-Vernichtung ist so – ähnlich wie beim „Freien-Volu-

men“-Modell (vgl. Abschnitt 6.1) – gegeben durch den Grad der auf diese Weise zustandekommenen Überlagerung der Ps-Wellenfunktion mit der Elektronendichte-Funktion der Moleküle an der Oberfläche des SiO_2 . Ist ein Adsorbat nun eine Spezies, mit der das Positronium chemisch reagieren kann (Verbindungsbildung etc.), dann treten zusätzlich zu den van-der-Waals-Kräften chemische Anziehungskräfte auf. Die Folge davon ist eine verstärkte Überlagerung der Wellenfunktionen und eine Zunahme der Ps-Verneinungskonstante wie im Falle der J_2 -Adsorption. Im Gegensatz dazu bleibt die Lebensdauer des o-Ps (τ_3) wie auch die Intensität I_3 bei CCl_4 -Adsorption über einen weiten Konzentrationsbereich konstant oder steigt sogar an. Diese Befunde lassen den Schluß zu, daß Jod gegenüber Positronium sehr reaktionsfähig ist, wahrscheinlich unter Verbindungsbildung nach



Dies ist in Einklang mit Untersuchungen^[48] an Gemischen von Kohlenwasserstoffen und Jod, bei denen sich zeigte, daß Jod mit Ps sehr schnell zu reagieren scheint, aber die Ps-Bildung nur wenig hemmt. Die Rolle von CCl_4 , dessen klassischer Ore-Bereich = 0 ist, scheint hingegen im wesentlichen eine Hemmung der Ps-Bildung zu sein, wobei offen bleiben muß, ob Positron-Einfangreaktionen, wie von *Ormrod* und *Hogg*^[49] vorgeschlagen, oder – Moderierung durch Energieübertragung in unelastischen Stößen zu Energien unterhalb des Ore-Bereichs die Ursache dafür ist.

11. Positronium-Chemie in der festen Phase

Die Diskussion der Chemie des Positroniums in fester Phase soll auf drei Teilgebiete beschränkt bleiben.

11.1. Untersuchung strahlungsinduzierter Polymerisationsprozesse in der festen Phase mittels Positron-Lebensdauer-Messungen

Tabata et al.^[50] untersuchten mit dieser Methode die γ -strahlungsinduzierte Polymerisation von Diäthylitaconat (Methylenbernsteinsäure-diäthylester) in der festen Phase. Aus den Zeitspektren geht hervor, daß τ_2 praktisch über den ganzen Untersuchungsbereich konstant bleibt, während I_2 die in Abb. 27 wiedergegebene Abhängigkeit von der Strahlendosis aufweist. Zwei Faktoren sollten unter solchen Umständen die Lebensdauer des o-Ps bestimmen: Die Anzahl der durch die γ -Strahlung erzeugten Radikale sowie anderer paramagnetischer Spezies, die durch Spin-Umwandlung zu einer Verkürzung der o-Ps -Lebensdauer beitragen, und das für den Aufenthalt des o-Ps verfügbare „freie Volumen“, das sich zweifellos während des Polymerisationsvorganges ändert. Es ist jedoch möglich, daß sich – wie es im vorliegenden Beispiel den Anschein hat – diese beiden Effekte kompensieren und τ_2 daher konstant bleibt. Die Änderung von I_2 während der Polymerisation kann dem Übergang von der monomeren in die polymere Phase zugeschrieben werden. Die o-Ps -Ausbeute ist im Monomeren (f_M) offensichtlich geringer als im Polymeren (f_P).

Da I_2 bei einer Konversion von über 10% linear mit der Polymeren-Ausbeute ansteigt, läßt sich für die o-Ps -Bildung folgende Gleichung aufstellen:

$$f_{\text{Total}} = c f_P + (1 - c) f_M$$
(38)

wobei c der Polymeren-Anteil im System ist. Die numerische Auswertung ergibt: $f_M = 0.13$; $f_P = 0.36$. Im Anfangsstadium der Polymerisation gilt diese lineare Abhängigkeit jedoch nicht. Das Intervall scheint die Dauer des Keimbildungsprozesses widerzuspiegeln: Experimentell findet man während dieser Periode stets 10% Polymeres, unabhängig von den Versuchsbedingungen, was gut mit der beobachteten linearen Abhängigkeit von I_2 , beginnend mit einer Konversion von 10%, übereinstimmt. Es scheint, daß während dieses Zeitabschnitts das Polymere im Kristall suspendiert vorliegt, ohne daß eine Phasentrennung stattgefunden hat.

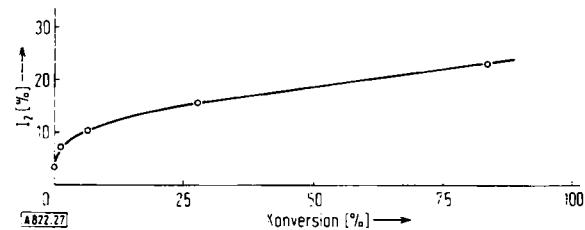


Abb. 27. Beziehung zwischen I_2 im Positron-Lebensdauer-Spektrum und Polymerisationsgrad (% Umwandlung) bei der γ -induzierten Polymerisation von Diäthylitaconat in der festen Phase [50].

Tabata et al. untersuchten in gleicher Weise auch die Polymerisation von *N*-Vinylcarbazol^[51, 52]. Im Gegensatz zum Diäthylitaconat-System nehmen hier die τ_2 -Werte mit dem Polymerisationsgrad stark zu, während I_2 ein charakteristisches Minimum bei Strahlendosen von 12–13 Mrad zeigt (Abb. 28). Die Autoren unterscheiden zwischen vier Regionen: I und II sind die Induktionsperioden, III ist die Propagationsperiode, und in IV hat die Polymerisation ihren Sättigungswert erreicht. In I und II, wo τ_2 praktisch konstant ist, wird offenbar der Lebensdauerverkürzungseffekt der Radikale und anderer aktiver Zentren durch den Effekt des „freien Volumens“ kompensiert; in III überwiegt jedoch bereits der Einfluß des letzteren, τ_2 steigt an; in IV, wo das „freie Volumen“ konstant wird, wird τ_2 nun wiederum durch den Ablauf der Ps-Reaktionen mit den Radikalen verkürzt. ESR-Messungen bestätigen den linearen Anstieg der Radikalkonzentrationen mit der Strahlendosis. Ein Hinweis auf die Ursache des beobachteten Minimums von I_2 in der Propagationsperiode III konnte durch Versuche erhalten werden, bei denen die durch die Bestrahlung grün verfärbten Substanzen mit UV-Licht ausgeblendet wurden. Die gleiche Entfärbung findet auch in III statt. Die intensive Färbung ist unter diesen Umständen ein Anzeichen für das Vorhandensein von Ionen. *Tabata et al.* folgern daher, daß Positronen mit den Ionen, die offenbar während III – angezeigt durch die grüne Farbe – in verstärktem Maße vorhanden sind, unter Verbindungsbildung reagieren und deshalb nicht für die Ps-Bildung zur Verfügung stehen. Wenn der größte Teil der Ionen verschwunden ist, wie in Periode IV, nimmt auch I_2 wieder zu.

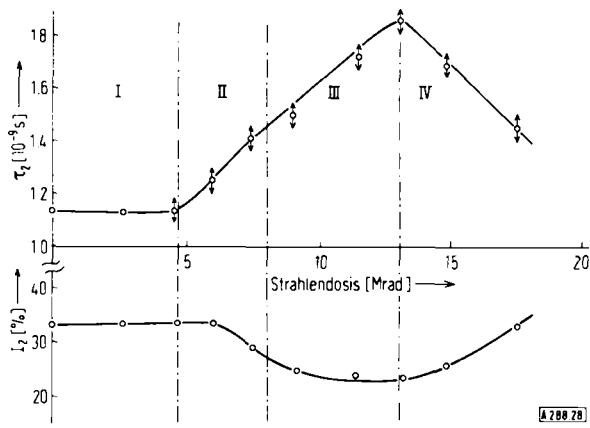


Abb. 28. τ_2 und I_2 der langlebigen Komponente in Positron-Lebensdauer-Spektren von festem *N*-Vinylcarbazol in Abhängigkeit von der γ -Strahlendosis bei 23°C ($7.2 \cdot 10^6$ rad/Std.) [51].

Die Nachpolymerisation wurde ebenfalls mit dieser Methode untersucht^[53].

Solche Untersuchungen, so unvollständig sie auch in mancher Hinsicht noch sein mögen, zeigen eindeutig, daß diese Technik eine Möglichkeit bietet, den detaillierten Mechanismus der Polymerisation in der festen Phase – sowohl den Keimbildungsvorgang als auch die Natur der aktiven Teilchen in den Kristallen, die die Polymerisation auslösen und fortführen – zu studieren.

11.2. Untersuchung von Phasenübergängen mit der Positron-Vernichtungs-Technik

Die Abhängigkeit der Lebensdauer des *o*-Ps in festen Stoffen von der Dichte der Substanz läßt sich im allgemeinen recht gut mit dem „Freien-Volumen“-Modell^[16–18] deuten. Dieses Modell kann jedoch die dramatischen Änderungen von τ_2 , wie sie in vielen Fällen bei Phasenänderungen bekannt geworden sind, nicht erklären.

Ein besonders interessantes Beispiel ist das zuerst von Cole und Walker^[54] untersuchte System flüssiger Kristalle, das sehr klar den Effekt der intermolekularen Kräfte und der inneren strukturellen Anordnung der Moleküle auf die Lebensdauer des *o*-Ps demonstriert. Die Ergebnisse, die in Abb. 29 zusammengestellt sind, zeigen, daß eine Änderung von τ_2 nur bei solchen Übergängen gefunden wird, die eine plötzliche Änderung in den intermolekularen Dipol-Dipol-Kräften einschließen – wie es der Fall ist beim Übergang von der festen zur smektischen oder von der smektischen zur nematischen Phase, nicht aber von der nematischen oder smektischen zur flüssigen (isotropen) Phase. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist zweifellos am stärksten in der festen Phase, was die dort beobachtete Verkürzung von τ_2 verständlich macht. Aus dem Befund, daß in festem *p*-Azoxyanisol kein *o*-Ps gebildet wird, wurde gefolgert, daß der gleiche Effekt auch zu einer Hemmung der Ps-Bildung führt. Demgegenüber steht die Beobachtung von Nicholas und Ache^[55], daß in Cholesterin-benzoat und -myristat I_2 im Bereich der Phasenübergänge nur geringfügige Änderungen aufweist, d.h. die Ps-Ausbeute wird in diesen Systemen beim Phasenübergang nur wenig beeinflußt. Ein offensichtlicher Zusammenhang zwischen

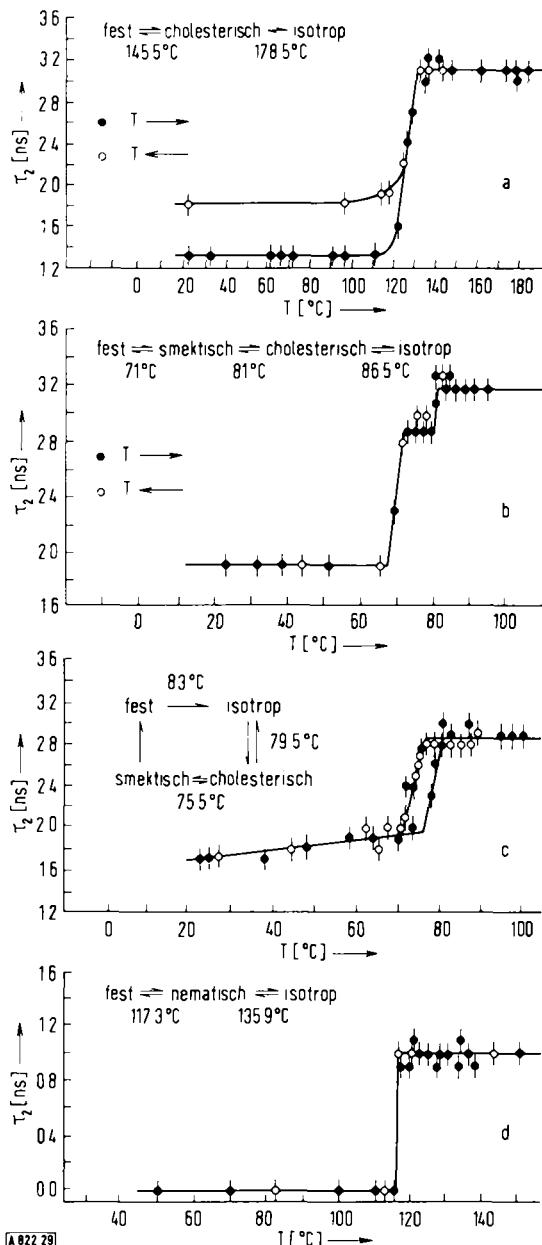


Abb. 29. Temperaturabhängigkeit von τ_2 für einige flüssige Kristalle [54]: a) Cholesterin-benzoat; b) Cholesterin-myristat; c) Cholesterin-stearat; d) *p*-Azoxyanisol.

Ps-Ausbeute und Phasenänderung scheint demnach nicht zu bestehen. Neuere Winkelverteilungsmessungen^[56] unterstützen die Ansicht, daß in derartigen Systemen *ortho*-*para*-Spin-Umwandlungsprozesse für die verkürzte Lebensdauer des *o*-Ps in der festen Phase verantwortlich sind.

11.3. Positron-Wechselwirkungen mit Kristalldefekten (in ionischen Kristallen)

Obwohl Ps-Bildung in Ionen-Kristallen wie NaCl von Ferrell^[13] aufgrund thermodynamischer Überlegungen ausgeschlossen wurde, lassen sich die Zeitspektren der Alkalimetallhalogenide in wenigstens zwei Komponenten zerlegen^[57–61], d.h. neben der Vernichtung des freien Positrons muß mindestens noch ein anderer Vernichtungsmechanismus wirksam sein. Goldanskii und Propkev^[62–64] diskutieren drei Positron-Zustände, über welche

eine Vernichtung erfolgen könnte: e^+ -Anion, Polaron- e^+ und e^+ -Kristaldefekt. Brandt^[65] entwickelte die Vorstellung, daß Positronen, die in Kationen-Fehlstellen vernichtet werden, die Ursache für das Auftreten der langlebigen Komponente in den Zeitspektren sein könnten.

Der erste Hinweis darauf, daß Kristaldefekte Einfluß auf Lebensdauer und Intensität der langlebigen Komponente nehmen können, wurde von Williams und Ache^[60] erbracht, als sie die Abhängigkeit dieser Größen von der Defektkonzentration in proton- und γ -bestrahlten NaCl- und NaF-Kristallen untersuchten. Bei der Bestrahlung nehmen die I_2 -Werte beträchtlich zu. Thermische Behandlung der Kristalle reduziert I_2 jedoch wieder auf den ursprünglichen Wert für die unbestrahlten Kristalle. τ_2 ändert sich dabei nur wenig. Da die starken Proton- und γ -Dosen ohne Zweifel zu einer Reihe von verschiedenen Defekten führen, erlauben diese Ergebnisse keine Rückschlüsse auf die exakte Natur der Defekte. Arbeiten von Singru et al.^[66] und besonders von Brandt^[67], der Kationen-Fehlstellen durch plastische Verformung der Kristalle erzeugte, deuten darauf hin, daß derartige Fehlstellen eine Zunahme von I_2 bewirken. Dies kommt auch in einer Untersuchung zum Ausdruck, die die Temperaturabhängigkeit von τ_2 und I_2 zum Gegenstand hat^[61].

Diese Arbeiten sowie neuere Untersuchungen von Brandt^[68, 69] und Ache^[70] führten zur Vorstellung, daß Positronen entweder direkt mit den Elektronen im Kristall in Wechselwirkung treten und mit der dafür typischen Geschwindigkeit $\lambda_0 = 1/\tau_0$ zerstrahlt werden oder zunächst einmal von Kristaldefekten, wie Kationen-Fehlstellen, eingefangen werden (Einfangsquote: K). Da in diesen Fehlstellen die Elektronendichte geringer ist als im übrigen Kristall, verzögert sich die Zerstrahlung des eingefangenen Positrons. Die Folge davon ist eine längere Lebensdauer des Positrons. Die kinetische Behandlung dieser Zerfallsprozesse ergibt die folgende Beziehung zwischen der Defekt-Konzentration (n_v) und den experimentellen Größen τ_1 , τ_2 und I_2 ^[70]:

$$K = \text{konst.} \cdot n_v = I_2 (1/\tau_1 - 1/\tau_2) \quad (39)$$

τ_1 und τ_2 sind die Lebenszeiten der kurz- und langlebigen Komponenten in den beobachteten Positron-Zeitspektren; I_2 ist die Intensität der langlebigen Komponente.

Da die Lebensdauern der beiden in den Zeitspektren auftretenden Komponenten eng zusammenliegen und beide sehr kurz sind, ergeben sich noch oft erhebliche Schwierigkeiten bei der Auswertung. Es ist jedoch zu hoffen, daß durch verbessertes Auflösungsvermögen der Instrumente eine genauere Untersuchung der einzelnen Komponenten in den Spektren möglich wird, so daß diese Technik zu einer Methode für die Identifizierung und Messung bisher wenig bekannter Typen von Kristaldefekten ausgebaut werden kann.

Eine erste praktische Anwendung stammt von Kelly und Merrigan^[71], die die Eigenschaften von chemisch lichtempfindlich gemachten AgCl-Kristallen studierten. Sie fanden unter anderem, daß sich der Grad der Lichtempfindlichkeit dieser in spezieller Weise präparierten Kristalle am verstärkten Auftreten einer langlebigen Komponente in den Zeitspektren ablesen läßt.

12. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Fortschrittsbericht, der keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, wurde versucht, die Problemstellung der Positroniumchemie, wie sie sich in den letzten Jahren aus der Sicht des Chemikers ergeben hat, zu erörtern.

Ein Überblick macht deutlich, daß die chemischen Anwendungen des Positron-Vernichtungsprozesses sich noch in den ersten Anfängen befinden; doch zeichnen sich bereits einige Schwerpunkte ab, wo diese neue nukleare Technik am meisten zur Lösung chemischer Probleme beizutragen imstande sein wird. Dazu dürften vor allem gehören:

1. der Nachweis von Radikalen und anderen paramagnetischen Spezies in Gasen, wo sie mit ihrer hohen Empfindlichkeit die meisten konventionellen Methoden zu übertragen vermag;
2. die Untersuchung von Spin-Delokalisierungen in Komplexen;
3. die Bestimmung der wahren kinetischen Parameter von chemischen Reaktionen in Lösungen;
4. das Studium der physikalisch-chemischen Vorgänge bei Phasenübergängen und der damit einhergehenden Änderungen in der Natur und Stärke der zwischenmolekularen Kräfte;
5. die detaillierte Aufklärung des Mechanismus von Polymerisationsvorgängen in der festen Phase (Dauer und Ablauf des Keimbildungsprozesses, Natur und Rolle von Radikalen und Ionen bei der strahlungsinduzierten Polymerisation);
6. die Bestimmung des Effekts von Parametern wie Ionisierungspotentialen, Dissoziationsenergien und Ladungsverschiebungen auf die Addukte von Positronen (oder Elektronen) mit darauffolgendem Zerfall der Verbindung (Fundamentale Vorgänge, die in der Strahlenchemie auftreten und die strahlenchemische Stabilität der Verbindung bestimmen können.);
7. Identifizierung und Messung verschiedener Arten von Defekten in Festkörpern.

Es scheint sicher, daß mit zunehmender Verbreitung dieser nuklearen Methode sich ihr neue interessante Anwendungsbereiche in der Chemie eröffnen werden.

Ein eingegangen am 9. Oktober 1970 [A 822]

[1] Diese Arbeit wurde von der U.S. Atomic Energy Commission unterstützt.

[2] J. H. Green u. J. Lee: *Positronium Chemistry*. Academic Press, New York 1966.

[3] V. I. Goldanskii, At. Energy Rev. 6, 3 (1968).

[4] A. T. Stewart u. L. O. Roellig: *Positron Annihilation*. Academic Press, New York 1967.

[5] J. A. Merrigan, S. J. Tao u. J. H. Green in A. Weissberger: *Technique of Organic Chemistry*. Interscience, New York, im Druck.

[6] F. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. 26, 361 (1930).

[7] S. J. Tao, J. H. Green u. G. J. Celitans, Proc. Phys. Soc. (London) 81, 1091 (1963).

[8] S. Mohorovic, Astron. Nachr. 253, 94 (1934).

[9] M. Deutsch, Phys. Rev. 82, 455 (1951).

[10] M. Deutsch, Phys. Rev. 83, 866 (1951).

- [11] A. Ore u. J. L. Powell, Phys. Rev. 75, 1696 (1949).
[12] A. Ore, Univ. Bergen Arbok Naturvitenskap. Rekke, No. 9 (1949).
[13] R. A. Ferrell, Rev. Mod. Phys. 28, 308 (1956).
[14] S. J. Tao, J. Bell u. J. H. Green, Proc. Phys. Soc. (London) 83, 453 (1966).
[15] W. Brandt, S. Berko u. W. Walker, Phys. Rev. 120, 1289 (1960).
[16] P. R. Wallace, Phys. Rev. 100, 738 (1955).
[17] R. L. de Zafra u. W. T. Jayner, Phys. Rev. 112, 19 (1958).
[18] R. K. Wilson, D. O. Johnson u. R. Stump, Phys. Rev. 129, 2091 (1963).
[19] G. A. Henderson u. W. E. Millett, Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 120 (1962).
[20] W. Brandt u. I. Spirn, Phys. Rev. 142, 231 (1966).
[21] R. A. Ferrell, Phys. Rev. 110, 1355 (1958).
[22] J. McGervey u. S. de Benedetti, Phys. Rev. 114, 495 (1959).
[23] S. de Benedetti, C. Cowan, W. Konneker u. H. Primakoff, Phys. Rev. 77, 205 (1950).
[24] L. G. Lang u. S. de Benedetti, Phys. Rev. 108, 914 (1957).
[25] P. U. Arifov, V. I. Goldanskii u. Yu. S. Sayasov, Fiz. Tverd. Tela 6, 3118 (1964).
[26] Zu Positron-Lebensdauer-Messungen vgl. [2–5].
[27] T. L. Williams u. H. J. Ache, J. Chem. Phys. 50, 4493 (1969).
[28] W. W. Souder, Ph. D. Thesis, Iowa State University 1969.
[29] H. Horstman, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1191 (1965).
[30] J. McGervey u. S. de Benedetti, Phys. Rev. 114, 495 (1959).
[31] J. D. McGervey in [4], S. 143.
[32] J. E. Jackson u. J. D. McGervey, J. Chem. Phys. 38, 300 (1963).
[33] V. P. Shantarovich, V. I. Goldanskii, Yu. N. Molin, V. P. Perminov u. G. I. Skubnevskaya, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 10, 2188 (1967).
[34] V. I. Goldanskii, V. G. Firsov u. V. P. Shantarovich, Kinetika i Kataliz 6, 564 (1965).
[35] R. E. Green u. R. E. Bell, Can. J. Phys. 35, 398 (1957).
[36] R. L. de Zafra, Phys. Rev. 113, 1567 (1959).
[37] S. J. Tao u. J. H. Green, J. Phys. Chem. 73, 882 (1969).
[38] S. J. Tao u. J. H. Green, J. Chem. Soc. A 1968, 408.
[39] S. Marder, V. W. Hughes, C. S. Wu u. W. Bennett, Phys. Rev. 103, 1258 (1956).
[40] W. B. Teutsch u. V. W. Hughes, Phys. Rev. 103, 1266 (1956).
[41] C. Y. Leung u. D. A. L. Paul in [4], S. 409.
[42] W. Brandt u. H. Feibus, Phys. Rev. 184, 277 (1969).
[43] C. R. Hatcher, J. Chem. Phys. 35, 2266 (1961).
[44] C. R. Hatcher, T. W. Falconer u. W. E. Millett, J. Chem. Phys. 32, 28 (1960).
[45] L. P. Zalukaev, B. P. Vikin u. L. P. Perfil'ev, Biofizika 11, 18 (1966).
[46] S. Y. Chuang u. S. J. Tao, J. Chem. Phys. 52, 749 (1970).
[47] W. Brandt u. R. Paulin, Phys. Rev. Lett. 21, 193 (1968).
[48] S. J. Tao, J. Chem. Phys. 52, 752 (1970).
[49] J. H. Ormrod u. B. G. Hogg, J. Chem. Phys. 34, 624 (1961).
[50] Y. Tabata, T. Miyairi, S. Katsura, Y. Ito u. K. Oshima in: Large Radiation Sources for Industrial Processes. Int. At. Energy Agency, Wien 1969, S. 233.
[51] Y. Tabata, Y. Ito u. K. Oshima, Proc. Symp. Org. Solid State Chem., BNL, UST (1968).
[52] Y. Tabata, Y. Ito u. K. Oshima, Rep. Progr. Polymer Phys. Japan 11, 417 (1968).
[53] Y. Ito, Y. Tabata u. K. Oshima, Rep. Progr. Polymer Phys. Japan 12, 477 (1969).
[54] G. D. Cole u. W. W. Walker, J. Chem. Phys. 42, 1692 (1965).
[55] J. B. Nicholas u. H. J. Ache, J. Chem. Phys., im Druck.
[56] M. Szuszkierev, Acta Phys. Polon. 36, 365 (1969).
[57] A. Bisi, A. Fiorentini u. L. Zappa, Phys. Rev. 131, 1023 (1963).
[58] A. Bisi, A. Fiorentini u. L. Zappa, Phys. Rev. 134 (A), 328 (1964).
[59] C. Bussolati, A. Dupasquier u. L. Zappa, Nuova Cimento B 52, 529 (1967).
[60] T. L. Williams u. H. J. Ache, J. Chem. Phys. 51, 3536 (1969).
[61] M. Bertolaccini u. A. Dupasquier, Phys. Rev. B 1, 2896 (1970).
[62] V. I. Goldanskii u. E. P. Prokopev, Soviet Phys. – Solid State 6, 2641 (1965).
[63] E. P. Prokopev, Soviet Phys. – Solid State 8, 368 (1966).
[64] V. I. Goldanskii u. E. P. Prokopev, Soviet Phys. – Solid State 8, 409 (1966).
[65] W. Brandt, in [4], S. 155.
[66] K. P. Singh, R. M. Singru, M. S. Tomar u. C. N. R. Rao, Phys. Lett. A 32, 10 (1970).
[67] W. Brandt, H. F. Waung u. P. Levy, Proc. Int. Symp. Color Centers in Alkali Halides, Rom 1968.
[68] W. Brandt, H. F. Waung u. P. Levy, Phys. Rev. Lett. 26, 496 (1971).
[69] W. Brandt u. H. F. Waung, Phys. Rev. B 3, 3432 (1971).
[70] C. S. Turnosa, J. B. Nicholas u. H. J. Ache, J. Phys. Chem. 75, 2030 (1971).
[71] T. H. Kelly u. J. A. Merrigan, persönliche Mitteilung.

ZUSCHRIFTEN

Aminosäure-Analyse im Picomol-Bereich^{[**][1]}

Von Norbert Lustenberger, Hans-Walter Lange
und Klaus Hempel^[1]

Aminosäuren (1) und Pyridoxal (2) kondensieren in alkalischem Milieu zu Schiff-Basen (3), die durch katalytische Reduktion^[2,3] oder durch Reduktion mit Natrium-tetrahydridoborat in die Pyridoxyl-aminosäuren vom Typ (4) überführt werden können. Wir fanden, daß sich Pyridoxyl-aminosäuren durch eine sehr gute Nachweisbarkeit auszeichnen. Nach säulenchromatographischer Trennung lassen sich spektrophotometrisch ca. 2×10^{-8} mol und fluorometrisch ca. 5×10^{-10} mol einer ein-

[*] Dr. N. Lustenberger, Dr. H.-W. Lange und
Priv.-Doz. Dr. Dr. K. Hempel
Institut für Medizinische Strahlentherapie der Universität
87 Würzburg, Versbacher Landstraße 5

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch Sachmittel und ein Ausbildungs-Stipendium für N.L. unterstützt.

