

## УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 8

АВГУСТ—1971 г.

ТОМ XL

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 546.791

## ХИМИЯ НОВЫХ АТОМОВ \*

*В. И. Гольданский и В. Г. Фирсов*

Рассмотрены физико-химические взаимодействия водородоподобных атомных систем позитрония и мюония, в которых протон замещен позитроном или  $\mu^+$ -мезоном, и мезоатомов, содержащих вместо электрона  $\mu^-$  или  $\pi^-$ -мезон. Ядерно-физические методы изучения процессов с участием новых атомов позволяют получать информацию, существенно дополняющую обычные методы исследований.

Библиография — 123 наименования.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1353
II. Позитроний . . . . .	1355
III. Мюоний . . . . .	1378
IV. Мезоатомы . . . . .	1386

## I. ВВЕДЕНИЕ

Последние два десятилетия ознаменовались возникновением и развитием новой области исследований, пограничной между физикой элементарных частиц и химией. Речь идет о химии «новых атомов», в которых либо электрон замещен другой отрицательно заряженной, либо протон — другой положительно заряженной элементарной частицей.

Атомы, в которых вместо одного из электронов имеется отрицательный мезон, называются мезоатомами. Вступая в химическую связь с другими, «обычными» атомами, мезоатомы могут образовывать и так называемые мезомолекулы. Наиболее изученными примерами новых атомов подобного типа являются  $\mu$ - и  $\pi$ -мезоатомы. Лишь о них и пойдет речь в соответствующих разделах нашего обзора.

В принципе возможно, однако, существование и  $K$ -мезоатомов, а также таких новых атомов, в которых место электрона занимает отрицательный гиперон, антипротон или антигиперон.

Как известно, радиус  $n$ -й боровской орбиты равен  $a_n = \frac{\hbar^2 n^2}{\mu Ze^2}$ , где приведенная масса  $\mu = \frac{Am_N}{m + Am_N}$ ,  $m$  — масса находящейся на орбите частицы,  $m_N$  — масса нуклона,  $A$  — массовое число ядра,  $Z$  — его заряд.

\* При составлении данного обзора использованы материалы работ, ставших известными авторам обзора до 1 марта 1970 г.

Поэтому для водородоподобных  $\mu$ - и  $\pi$ -мезоатомов радиусы первых боровских орбит составляют соответственно около  $\frac{2,5}{Z} \cdot 10^{-11}$  см и  $\frac{1,9}{Z} \cdot 10^{-11}$  см — величины, более близкие уже не к атомным, а к ядерным размерам. Тем в большей степени это справедливо для  $K$ -мезонных, антипротонных и гиперонных атомов (например для  $K$ -мезонатрия  $a_1 \approx \approx 5 \cdot 10^{-13}$  см, для антипротонатрия  $a_1 \approx 2,7 \cdot 10^{-13}$  см). В результате эффективный заряд ядра мезоатома или еще более тяжелого нового атома такого типа равен  $z$  лишь при больших  $n$  — порядка  $n \approx \sqrt{\frac{m}{m_0}}$  ( $m_0$  — масса электрона) и уменьшается на единицу при переходе замещающей электрон частицы на первые орбиты.

Атомы, в которых протон замещен какой-либо другой положительной частицей, называются по имени этой частицы с добавлением окончания — «оний». Проникновению всякой положительной частицы в ядро сильно препятствует электростатическое отталкивание, а противодействовать ему может лишь притяжение за счет ядерных сил. Поэтому для наиболее легких положительных частиц — лептонов — позитрона и  $\mu^+$ -мезона, не вступающих в ядерное взаимодействие, атомы «ониевого» типа возможны лишь без нуклонного ядра, когда положительные лептоны замещают единственный нуклон — протон.

Атом, состоящий из позитрона и электрона, называется позитронием (Ps), атом из  $\mu^+$ -мезона и электрона — мюонием (Mi). Как позитроний, так и мюоний можно рассматривать как легкие изотопы водорода, причем позитроний — этот легчайший из всех новых атомов — есть в то же время единственный атом вообще без ядра. Действительно, поскольку обе составные частицы позитрония обладают равной массой, то центр тяжести, вокруг которого они обе врачаются, не приближается ни к одной из них (такая частица играла бы роль ядра), но находится точно посередине.

Ядерный протон может быть замещен и положительно заряженным гипероном, равно, как нейtron — нейтральным гипероном. При этом возникают так называемые гиперядра, а соответственно — и гиператомы. Строение электронных оболочек гиператомов и их химические свойства, однако, практически не отличаются от таковых для атомов с тем же зарядом ядер, и поэтому гиператомы обычно не принято включать в число «новых атомов».

Все новые атомы нестабильны. Верхним пределом времени жизни атомов, в состав которых входят заряженные  $\mu$ -или  $\pi$ -мезоны, является собственное время жизни этих частиц в вакууме ( $\tau_\mu \approx 2,2 \cdot 10^{-6}$  сек.,  $\tau_\pi \approx \approx 2,5 \cdot 10^{-8}$  сек.) относительно распадов:  $\mu^\pm \rightarrow e^\pm + v(\tilde{v}) + v_\mu(v_\mu)$  и  $\pi^\pm \rightarrow \mu^\pm + v_\mu(\tilde{v}_\mu)$  ( $v$  — нейтрино,  $\tilde{v}$  — антинейтрино).

Каждая из составных частиц позитрония сама по себе стабильна, однако будучи частицей и античастицей, электрон и позитрон взаимно уничтожают друг друга, аннигилируют с испусканием гамма-квантов, что и определяет неустойчивость позитрония, его очень короткое время жизни ( $10^{-7}$ — $10^{-10}$  сек. в вакууме).

С точки зрения химика основной интерес изучения новых атомов состоит в том, что химическое и кристаллическое окружение влияют на время их жизни и различные характеристики гибели.

Первым этапом исследований по химии новых атомов является выяснение закономерностей такого влияния, проверка того, как именно заданные определенным образом или установленные в независимых экс-

периментах изменения химической или кристаллической структуры вещества влияют на судьбу новых атомов.

Вторым, наиболее важным для химии этапом исследований, в котором химия выступает уже как «потребитель» является получение новых структурно-химических данных или сведений о кинетике и механизме химических процессов на основании наблюдений тех или иных характеристик образования, превращений и гибели новых атомов.

В настоящее время мезохимические исследования  $\mu$ - и  $\pi$ -мезоатомов и мюония находятся еще на первом этапе, тогда как работы по физической химии позитрона и позитрония уже перешли во второй этап и стали давать новую информацию общехимической значимости.

## II. ПОЗИТРОНИЙ

### 1. Общие характеристики аннигиляции позитронов и физические свойства позитрония

Аннигиляции позитронов, образованию и гибели позитрония посвящены монографии<sup>1, 2</sup>, труды состоявшейся в 1965 г. в Детройте (США) конференции<sup>3</sup>, сводные таблицы<sup>4</sup>, множество обзоров<sup>5-18</sup> и статей, содержащих богатую библиографию (см. например<sup>19, 20</sup>), около четырехсот оригинальных статей. В настоящем обзоре мы не преследуем цели дать сколько-нибудь полный перечень литературы по этому вопросу и ограничимся изложением наиболее существенных для химиков общих сведений, акцентируя внимание на работах последнего времени.

Предсказанный теоретически Дираком и открытый в 1932 г. Андерсоном, позитрон является, как известно, античастицей электрона — с той же массой ( $m_0c^2 = 0,511$  Mev) и противоположным, положительным электрическим зарядом ( $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$  CGSE). На примере позитрона ( $e^+$ ) и электрона ( $e^-$ ) впервые удалось наблюдать ранее неизвестный, характерный для взаимодействия частиц и античастиц процесс — аннигиляцию, взаимное уничтожение, сопровождающееся в данном случае испусканием  $\gamma$ -квантов. Аннигиляция при столкновении электрона и позитрона может сопровождаться испусканием двух, либо — в редких случаях (вероятность 1/373) — трех  $\gamma$ -квантов. Одно- или безквантовая аннигиляция требуют участия третьего тела, и их вероятность совсем мала.

Источниками позитронов в лабораторных опытах обычно служат радиоактивные изотопы — например  $^{22}\text{Na}$  или  $^{64}\text{Cu}$ , испускающие позитроны с максимальной энергией в сотни кэв. Испускаемые источниками позитроны вначале ведут себя подобно электронам — они замедляются, теряя энергию на ионизацию и возбуждение окружающих молекул. Вплоть до энергий в десятки ээв роль аннигиляции пренебрежимо мала, и почти все позитроны «доживают» до указанных малых энергий и лишь затем аннигилируют. Благодаря возможности регистрации аннигиляционных квантов позитрон оказывается как бы меченым электроном, за судьбой которого — от его появления в веществе до гибели при аннигиляции — удается проследить. Сечение 2 $\gamma$ -аннигиляции для позитрона и электрона, движущихся друг относительно друга со скоростью  $v \ll c$  ( $c = 3 \cdot 10^{10}$  см/сек.), составляет по Дираку

$$\sigma_D = \pi r_0^2 \frac{c}{v} = \pi \left( \frac{e^2}{m_0 c^2} \right)^2 \cdot \frac{c}{v} \approx 7,4 \cdot 10^{-15} \cdot \frac{1}{v} \text{ см}^2 \quad (1)$$

Существуют три основных варианта аннигиляции, причем каждый из них может быть экспериментально выделен и каждый несет определен-

ную специфическую информацию о свойствах среды, в которой происходит аннигиляция.

Первый путь — аннигиляция в свободных или квазисвободных (т. е. без участия ионного остова) соударениях позитронов с электронами. Если бы обе частицы в момент взаимной аннигиляции покоились, то два аннигиляционных кванта имели бы абсолютно одинаковые энергии (равные  $m_0c^2$ ) и угол их разлета равнялся бы в точности  $180^\circ$ . Наблюдение на опыте ничтожных отклонений энергий (на эв) и углов (на миллирадианы) от этих условий позволяет непосредственно регистрировать импульсное распределение электронов проводимости и валентных электронов, с которыми аннигилируют позитроны (проникновению их в область внутренних атомных оболочек препятствует кулоновское отталкивание ядром), обнаруживать анизотропию такого распределения относительно каких-то выделенных направлений в кристаллах и молекулах, его изменения при фазовых переходах.

Другой путь аннигиляции — через образование связанных состояний позитрона с нейтральными молекулами ( $e^+M$ ) или с анионами ( $e^+A^-$ ). С теоретической точки зрения представляет интерес построение и анализ волновых функций молекул типа  $e^+H^-$  или — что то же самое — гидрида позитрония  $PsH$ <sup>20</sup>. Не исключена возможность образования совершенно нового типа химических связей вроде  $He-e^+—He$ . Образование виртуального или связанного уровня системы  $e^+M$  (благодаря поляризации позитроном электронной оболочки атома или молекулы) приводит к своеобразному явлению «резонансной аннигиляции», сечение которой подчас в десятки и сотни раз больше дираковского  $\sigma_D$ . Возможно и образование коллективных — полярных состояний позитрона или связей позитрона с дефектами решеток ионных кристаллов. Из вопросов, не рассматривавшихся в монографии<sup>1</sup>, упомянем здесь о модели оптического позитрона<sup>21</sup> и об основанных на ней новых экспериментальных методах определения весьма важного для структурной химии параметра — эффективных зарядов анионов (атомов седьмой и шестой групп периодической системы) по данным об угловой корреляции аннигиляционных квантов<sup>22</sup> и о времени жизни позитронов<sup>23</sup> в ионных средах.

Отметим также недавние интересные наблюдения<sup>24</sup>, установившие весьма сильное влияние даже малых концентраций  $F$ -центров в  $KCl$  (примерно  $3 \cdot 10^{-4}$  от числа регулярных  $Cl^-$ -узлов) на характер угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов и тем самым вновь продемонстрировавшие высокую чувствительность позитронных методов ко всяким нарушениям регулярности структур кристаллических решеток.

Однако наибольший интерес для широкого круга проблем современной физической химии представляет третий путь аннигиляции позитронов — через образование атомов позитрония, о чем и пойдет дальше речь.

Возможность существования связанных состояний системы электрон-позитрон была постулирована в 1934 г.<sup>25</sup>, название «позитроний» для атома электрон-позитрон предложено в 1945 г.<sup>26</sup>, а химический символ  $Ps$  — в 1959 г.<sup>27</sup>. Экспериментальное доказательство существования позитрония получил Дейч в 1951 г.<sup>28</sup>. Масса позитрония в 920 раз меньше массы атома водорода, а его приведенная масса  $\mu_{Ps} = \frac{m_0}{2}$  всего вдвое меньше приведенной массы водородного атома  $\mu_H \approx m_0$ . Соответственно потенциал ионизации позитрония в основном (1s) состоянии  $V = \frac{e^4 \mu z^2}{2 \hbar^2 n^2} \left( \mu = \frac{m_0}{2}, z = 1, n = 1 \right)$  вдвое меньше, чем для водорода и составляет  $V_{Ps} \approx 6,77$  эв. Расстояние между положительным и отрицательным зарядами, определяемое в случае

водорода, как радиус первой боровской орбиты, в позитронии вдвое больше и близко (при  $n = 1$ ) к  $1,06 \text{ \AA}$ . В данном случае это расстояние есть, однако не радиус, а диаметр атома.

Существует два основных ( $1S; n = 1$ ) состояния позитрония — триплетный, или ортопозитроний —  $^3\text{Ps}({}^3S_1)$ ,  $o\text{-Ps}$  с параллельными спинами  $e^-$  и  $e^+$ , и синглетный, или парапозитроний —  $^1\text{Ps}({}^1S_0)$ ,  $p\text{-Ps}$  с антипараллельными спинами  $e^-$  и  $e^+$ . Полный момент  $o\text{-Ps}$  составляет  $J_T = 1$ , причем здесь возможны три подсостояния, различающиеся магнитными квантовыми числами  $m = +1, 0, -1$ . Для  $p\text{-Ps}$  величины  $J_S = 0$  и  $m = 0$ . Соответственно статистический вес  $o\text{-Ps}(2J_T + 1)$  втройе больше, чем для  $p\text{-Ps}$ , и при образовании Ps в 75% случаев возникает  $o\text{-Ps}$  лишь в 25%  $p\text{-Ps}$ .

В соответствии с различными правилами отбора  $p\text{-Ps}$  аннигилирует с испусканием двух, а  $o\text{-Ps}$  — трех  $\gamma$ -квантов. Как следствие этого собственное время жизни синглетного позитрония гораздо короче, чем триплетного. Время жизни  $p\text{-Ps}$  в вакууме равняется:

$$\tau_S^0 = 2 \frac{\hbar^2}{m_0 c^2} \cdot \frac{1}{c r_0^2} = 1,25 \cdot 10^{-10} \text{ сек.} \quad (2)$$

тогда как для  $o\text{-Ps}$  это время в  $\frac{9\pi}{4(\pi^2-9)} \cdot \frac{\hbar c}{e^2} = 1115$  раз больше и составляет  $\tau_T^0 = 1,4 \cdot 10^{-7}$  сек.

Сверхтонкое расщепление  $1S$ -состояния Ps приводит к тому, что энергия  $o\text{-Ps}$  превышает энергию  $p\text{-Ps}$  на величину

$$\Delta W = {}^3W - {}^1W = \frac{7}{12} \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^4 m_0 c^2 = 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ эв} \quad (3)$$

(с точностью до так называемых радиационных поправок).

В достаточно сильных внешних магнитных полях «хорошим» квантовым числом оказывается уже не полный момент позитрония  $J$ , но  $m$ , происходит смешивание состояний  $m=0, J=1$  и  $m=0, J=0$  и доля 3 $\gamma$ -аннигиляции позитрония повышается (в вакууме) с 25 до 50%. При этом внешние поля меняют энергию подуровней с  $m=0$ , повышая эту энергию для ( $m=0, J=1$ ) и соответственно понижая ее для ( $m=0, J=0$ ) состояния на  $\frac{\Delta W}{2} (1 + x^2)^{1/2}$ , где  $x = \frac{2e\hbar}{m_0 c} \cdot \frac{H}{\Delta W} = 2,75 \cdot 10^{-2} H$  (килогаусс), но не влияют на энергию  $m = \pm 1$  состояний. Дополнительное уменьшение вероятности 3 $\gamma$ -аннигиляции триплетного позитрония может быть обеспечено за счет магнитных дипольных переходов ( $m = \pm 1 \rightarrow m = 0$ ) в высокочастотном электромагнитном поле, при резонансной частоте

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

Для полей  $\sim 10$  килогаусс частота  $\nu$  составляет  $\sim 3000 \text{ МГц}$ , так что опыты по тушению 3 $\gamma$ -аннигиляции позитрония высокочастотным полем, выполненные впервые Дейчем<sup>29</sup> и позволившие определить с хорошей точностью величину  $\Delta W$ , явились первыми экспериментами по радиоспектроскопии позитрония.

## 2. Общие химические свойства позитрония. Тушение позитрония. Основные отличия позитрония от водорода

Легчайший водородоподобный атом, модельный свободный радикал — позитроний, это своеобразный меченный атом, свойства, время жизни и механизм гибели которого в сильнейшей степени зависят от свойств окружающей среды. Малость собственного времени жизни ортопозитрония позволяет использовать это время, как удобный стандарт при исследовании быстрых реакций с участием атомов типа водородного, заметить и изучить роль диффузионных и квантовых (туннельный эффект) факторов в кинетике таких реакций.

Как правило, время химических реакций, в которые вступает позитроний, лежит в пределах между характерными временами жизни долгоживущей формы — ортопозитрония ( $10^{-9}$  сек. в конденсированной фазе,  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  сек. в газах,  $\tau_T^0 = 1,4 \cdot 10^{-7}$  сек. в вакууме) и короткоживущей формы — парапозитрония ( $\tau_S^0 = 1,25 \cdot 10^{-10}$  сек.). Поэтому укорачивание времени жизни — тушение позитрония — есть, в первую очередь, тушение именно ортопозитрония, замена аннигиляции позитрона из состояния  ${}^T\text{Ps}$  другими вариантами аннигиляции.

К числу процессов с участием позитрония, приводящих к тушению  ${}^T\text{Ps}$ , относятся следующие: 1) аннигиляция на «чужих» электронах в момент соударения  $\text{Ps}$  с другими атомами или молекулами — так называемая «pick-off» аннигиляция; 2) орто-пара-конверсия при взаимодействии с парамагнитными частицами, например  ${}^T\text{Ps}(\uparrow\uparrow) + \bar{\text{NO}}(\downarrow) \rightarrow {}^T\text{Ps}(\uparrow\downarrow) + \bar{\text{NO}}(\uparrow)$ ; 3) реакции замещения, например  $\text{Ps} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PsCl} + \text{Cl}$ ; 4) реакции присоединения, например  $\text{Ps} + (\text{CF}_3)_2\bar{\text{NO}} \rightarrow (\text{CF}_3)_2\text{NPs}$ , вследствие которых позитрон, как и при pick-off аннигиляции, оказывается в поле многих электронов; 5) реакции окисления, напр.  ${}^T\text{Ps} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow e^+ + \text{Fe}^{2+}$ , приводящие к образованию быстро погибающего свободного позитрона.

Участвуя в реакциях замещения, присоединения и окисления, позитроний выступает, как химический аналог водорода. Однако вследствие очень сильного различия их масс, между водородом и позитронием возникает много отличий в структуре соединений, энергиях их образования и кинетике химических реакций.

Если молекула  $\text{HA}$  ( $\text{A}$  — произвольный атом) должна рассматриваться, как двухцентровая, то ее аналог  $\text{PsA} = e^+ \text{A}^-$  скорее может характеризоваться, как одноцентровая, а именно как атом  $\text{A}$ , имеющий смешанные электронные и позитронную оболочки. Это сильно отражается на энергиях связи — например, если энергия связи  $\text{H}_2$  близка к 4,5 эВ, то для  $\text{HPs}$  она оценивается в 0,657 эВ<sup>20</sup>, а для  $\text{Ps}_2$  0,11 эВ<sup>30</sup>. Прочность любой молекулы  $\text{PsA}$  должна быть меньше, чем для  $\text{HA}$  хотя бы по той причине, что с уменьшением приведенной массы ( $\mu$ ) молекулы должна возрастать энергия нулевых колебаний, от которой и отсчитывается энергия диссоциации. В принципе  $\hbar\omega_0 \propto \frac{1}{V\mu}$ , но фактически отношение  $\frac{(\hbar\omega_0)_{\text{PsA}}}{(\hbar\omega_0)_{\text{HA}}}$  по-видимому, никогда не достигает величины

$$\sqrt{\frac{\mu_{\text{PsA}}}{\mu_{\text{HA}}}} \approx \sqrt{\frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{Ps}}}} \approx 30$$

Тем не менее, любая реакция замещения атома  $\text{H}$  на  $\text{Ps}$ :  $\text{HA} + \text{Ps} \rightarrow \text{PsA} + \text{H}$  является, видимо, эндотермической.

Потенциал ионизации атома  $H$ , как говорилось выше, вдвое больше, чем для  $Ps$ . Поэтому в газовой фазе окисление позитрона водородом — процесс сильно экзотермический:  $H^+ + Ps \rightarrow H + e^+ + 6,8$  эв. Поскольку, однако, теплота гидратации (и вообще сольватации) протона, близкая к 11 эв, гораздо больше, чем для позитрона (условно можно принять эту теплоту за 1,5—2 эв, как и для электрона), то окисление позитрона водородом в водном растворе является эндотермическим и вряд ли происходит в сколько-нибудь заметной степени:  $H_{aq}^+ + Ps_{aq} \rightarrow H_{aq} + e_{aq}^+ + (\sim 2,5$  эв). Сродство к электрону у атома водорода (0,75 эв) также превышает аналогичную величину для позитрона ( $\sim 0,20$  эв по оценкам<sup>31, 32</sup>).

При сравнении скоростей реакций водорода и позитрона следует иметь в виду не только различие тепловых эффектов (теплота эндотермической реакции есть ее минимально возможная энергия активации), предэкспонентов — тепловая скорость атомов  $Ps$  в  $\sim 30$  раз больше, чем для  $H$  — и коэффициентов диффузии, достигающих для  $Ps$  в разных растворителях значений  $D \approx 3 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/сек (см.<sup>1</sup>, глава VII). Надо учитывать также возможность туннельных переходов столь легкой частицы, как позитроний, в условиях, когда эти переходы практически исключены для  $H$ -атомов. В наших работах<sup>33, 34</sup> было получено значение температуры  $T_{тунн.}$ , ниже которой туннельные переходы экспоненциально преобладают над аррениусовскими, надбарьерными:  $T_{тунн.} = \frac{\hbar}{k\pi d} \sqrt{\frac{E}{\mu}}$ , где

$k$  — константа Больцмана,  $\mu$  — приведенная масса туннелирующей системы,  $d$  — ширина, а  $E$  — высота потенциального барьера. Для свободного позитрона температура  $T_{тунн.}$  примерно в 30 раз больше, чем для  $H$ -атомов и подчас исчисляется сотнями градусов. Поэтому в газофазных реакциях позитрона весьма вероятно осуществление безактивационного, туннельного механизма.

Проявление туннельного эффекта является не единственным выражением волновых свойств позитрона, связанных с малостью его массы, а следовательно — большой де-бройлевской длиной волны. Для термализованного атома позитрона при комнатной температуре  $\lambda \approx 9$  Å, так что сечения процессов с участием позитрона в принципе могут достигать величин  $4\pi\lambda^2 \approx 10^{-13}$  см<sup>2</sup>.

Еще одно кинетическое различие реакций водорода и позитрона, обусловленное необычно малой массой последнего, состоит в том, что переходы электрона между позитронием и другим атомом нельзя рассматривать как адиабатические, не сопровождающиеся изменением расстояния между позитроном и ядром другого атома.

Наконец, малость массы позитрона обусловливает особый вид функций возбуждения эндотермических реакций замещения с его участием ( $Ps + AB \rightarrow APs + B$ ), заметно отличающихся от случая  $H$ -атомов, но близких к функциям возбуждения для диссоциативного прилипания электрона ( $e + AB \rightarrow Ae + B$ ). Сечения указанных реакций для  $Ps$  и электрона имеют резкий максимум непосредственно на пороге, причем величина максимального сечения очень чувствительна к пороговой энергии и дает путь ее определения, а при увеличении энергии над порогом на величину колебательного кванта  $AB$  сечения замещения резко спадают<sup>35</sup>.

Указанные обстоятельства затрудняют непосредственный перенос результатов позитронных исследований на реакции водородных атомов, но они же открывают возможности ряда специфических применений позитронного метода в химии, о которых будет сказано ниже.

### 3. Вероятность образования позитрония и процессы его ингибиования

Одной из основных характеристик аннигиляции позитронов является вероятность образования позитрония  $P$ .

Простейшая оценка этой величины дается так называемой моделью Оре<sup>36</sup>, иллюстрируемой рис. 1. Величиной  $V$  здесь обозначен потенциал ионизации молекул среды,  $E$  — энергия возбуждения их первого электронного уровня. Пока кинетическая энергия позитронов превышает  $E$  и, тем более,  $V$ , преобладают потери энергии на ионизацию и возбуждение. С другой стороны, когда энергия позитронов меньше, чем  $(V-6,8)$  эв, образование позитрония уже попросту энергетически невозможно. Область энергий позитронов от  $E$  (верхняя граница) до  $(V-6,8)$  эв (нижняя граница), в которой преобладающим процессом взаимодействия позитронов оказывается образование  $Ps$ , называется щелью Оре. В случае прямоугольного спектра замедленных позитронов

модель Оре дает  $\frac{6,8}{V} > P > \frac{E - (V - 6,8)}{E}$ , что и выполняется достаточно

хорошо для простых газовых систем. Например, для аргона  $V = 15,8$  эв,  $E = 11,6$  эв, откуда  $0,43 > P > 0,22$ , опыт же дает  $P = 0,30$ .

В конденсированной фазе предсказания модели Оре должны претерпевать заметные изменения, — хотя бы, с учетом сродства среды к электронам, позитронам и атомам позитрония. Но и без этих усложняющих обстоятельств картина может изменяться (даже в газах) вследствие разных процессов ингибиования, снижающих вероятность образования позитрония (см. рис. 1).

Это — конкурирующие с образованием позитрония и с упругим замедлением позитронов (медленно проводящим их сквозь щель Оре) захват (прилипание) позитронов, вовсе выводящий позитроны «из игры», и неупругое замедление позитронов, быстро опускающее их под щель Оре, в область малых энергий, где позитроний уже не образуется.

Оба варианта ингибиования — путем захвата (ингибиторы-захватчики) и замедления (ингибиторы-замедлители) могут осуществляться аннигиляцией (автоингибиование), так и разными добавками (ингибиование примесями) варьируемой концентрации.

Сказанное позволяет понять, что наблюдение изменений вероятности образования позитрония, изучение разных процессов ингибиования этого образования может дать сведения о разных путях прилипания позитро-

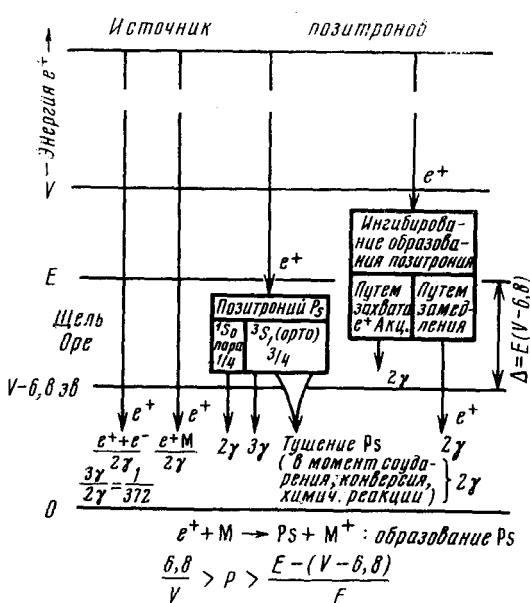


Рис. 1. Схематическое изображение процессов образования и гибели позитрония, иллюстрирующее модель Оре и возможные отклонения от нее

вляться как самой средой, в которой исследуется аннигиляция (автоингибиование), так и разными добавками (ингибиование примесями) варьируемой концентрации.

Сказанное позволяет понять, что наблюдение изменений вероятности образования позитрония, изучение разных процессов ингибиования этого образования может дать сведения о разных путях прилипания позитро-

ронов (примеры — захват с аннигиляцией из комплекса:  $e^+ + AB \rightarrow \rightarrow AB e^+ \rightarrow 2\gamma$  или захват с диссоциацией:  $e^+ + AB \rightarrow A + B e^+ \rightarrow 2\gamma$ ) и их неупругого замедления, о возбуждении электронных, колебательных и вращательных уровней молекул-ингибиторов. Дополнительным источником информации служит повышение вероятности образования позитрона при наложении внешних статических электрических полей, обусловленное тем, что ускоряющее позитроны поле может частично возвращать позитроны с энергией менее ( $V=6,8$ ) эВ обратно в щель Оре. Сочетание такого ускоряющего действия поля и потерь энергии позитронов в упругих и неупругих соударениях сравнительно легко поддается расчету и может служить основой оценок сечений различных видов взаимодействий с участием позитронов.

Таким образом, открываются разные пути получения данных о конкуренции ионизации молекул, их электронного возбуждения и захвата электронов позитронами с энергией порядка электронвольт, о соотношении сечений упругого, неупругого рассеяния и прилипания позитронов. В применении к газовой фазе соответствующая область исследований названа Месси «позитроникой»<sup>37</sup> и служит полезным дополнением к газовой электронике. В конденсированной фазе позитронные методы исследований применимы и в таких условиях, когда даже для электронов соответствующие данные еще вовсе отсутствуют. В этой связи одной из интереснейших задач является, например, исследование изменений характера замедления позитронов при переходе от газа к жидкости и далее к твердому телу за счет появления коллективных взаимодействий.

#### 4. Основные экспериментальные методы химии позитрония

В соответствии со сказанным выше главным предметом наблюдений в опытах с позитронием служат две характеристики аннигиляции позитронов: а) вероятность образования позитрония, уменьшение которой обусловливается разными процессами ингибирования, б) скорость гибели атомов позитрония в различных взаимодействиях с молекулами, атомами, радикалами и т. п., т. е. за счет всевозможных процессов тушения позитрония.

При обычных мощностях лабораторных изотопных источников (до нескольких сотен миллиюри) стационарные концентрации позитронов или любых продуктов соединения позитронов с электронами, анионами, молекулами не превышают нескольких единиц в  $1\text{ см}^3$ . Ясно, что ни о каких классических методах наблюдения химических реакций с участием позитрония не может быть и речи — необходимо использовать экспериментальные методы ядерной физики, позволяющие наблюдать за судьбой каждого отдельного атома позитрония.

Схемы различных вариантов измерений изображены на рис. 2.

Вверху — схема тройных совпадений, регистрирующая акты аннигиляции ортопозитрония с испусканием трех  $\gamma$ -квантов, попадающих в счетчики  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$ . Недостаток этого метода состоит в том, что скорость счета тройных  $\gamma$ -совпадений  $C_{3\gamma}$  пропорциональна произведению двух переменных факторов — вероятности образования позитрония  $P$  (доля ортопозитрония  $I_2 = 3P/4$ ) и вероятности его спонтанной аннигиляции (с вылетом трех  $\gamma$ -квантов), равной  $w_{3\gamma} = \frac{\tau_2}{\tau_T^0}$ , где  $\tau_2$  — фактическое время жизни ортопозит-

рония в веществе, укороченное по сравнению с  $\tau_T^0 = 1,4 \cdot 10^{-7}$  сек. вследствие разных процессов тушения. Поэтому уменьшение  $C_{3\gamma} \propto \frac{I_2 \tau_2}{\tau_T^0}$  может быть

обусловлено как тушением позитрония (падает  $\tau_2$ ), так и ингибирированием его образования (падает  $I_2 = 3P/4$ ), тогда как желательно разделить роль этих двух классов взаимодействий.

Наиболее многообразна информация, поставленная наблюдениями временного спектра аннигиляции позитронов (центральная часть рис. 2) с помощью схем запаздывающих совпадений. Регистрируются совпадения  $C_{YY}$  между 1,3 Мэв ядерным  $\gamma$ -квантом (счетчик  $C1$ ), испускаемым практически одновременно с вылетом позитрона из ядра  $^{22}\text{Na}$  и 0,5 Мэв  $\gamma$ -квантом (счетчик  $C2$ ), испускаемым при 2-аннигиляции этого позитрона. В простейшем случае спектр состоит из двух компонент<sup>38</sup>. Короткоживущая компонента со временем

жизни  $\tau_1$  и относительной интенсивностью  $I_1$  обусловлена аннигиляцией позитрона в квазисвободных соударениях с электронами и в парапозитронии, долгоживущая компонента ( $\tau_2$ ;  $I_2 = 1 - I_1$ ) — аннигиляцией позитронов, образовавших триплетный ортопозитроний. Обычный порядок величин  $\tau_i$  в конденсированной фазе составляет доли нсек для  $\tau_1$ , несколько нсек для  $\tau_2$ . В газовой фазе величина  $\tau_2$  возрастает с уменьшением давления, стремясь к  $\tau_0$ .

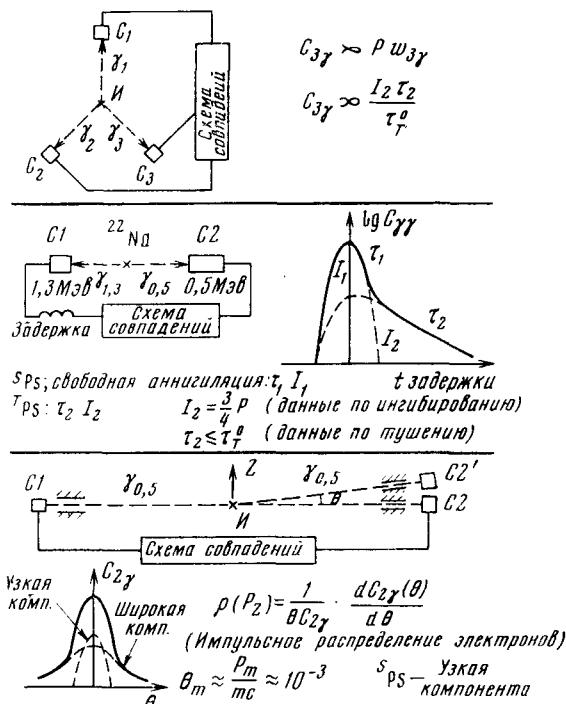
Улучшение разрешающей способности схем с западений позволило установить более тонкие детали временных спектров аннигиляции позитронов. Так, в газовой фазе были обнаружены<sup>39</sup> четырех участка таких спектров — «мгновенный» пик ( $\tau_p$ ) за счет аннигиляции парапозитрония и гибели позитронов над щелью Оре, затем — «плечо» с длительностью, обратно пропорциональной давлению газа (трактуемое как время жизни позитронов от выхода под щелью Оре до прилипания), далее участки экспоненциальной гибели позитронов с характерными временными аннигиляциями  $\tau_1$  (квазисвободная и резонансная аннигиляция) и  $\tau_2$  (ортопозитроний) — см. рис. 3.

Рис. 2. Схемы различных вариантов наблюдений основных характеристик аннигиляции позитронов. Вверху — регистрация 3  $\gamma$ -совпадений. В центре — регистрация временного спектра запаздывающих  $\gamma\gamma$ -совпадений. Внизу — регистрация угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов

циональной давлению газа (трактуемое как время жизни позитронов от выхода под щелью Оре до прилипания), далее участки экспоненциальной гибели позитронов с характерными временными аннигиляциями  $\tau_1$  (квазисвободная и резонансная аннигиляция) и  $\tau_2$  (ортопозитроний) — см. рис. 3.

Для глицерина и ряда полимеров (полиэтилен, тефлон и др.) также было отмечено наличие третьей — промежуточной между  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — компоненты, трактуемой здесь, как проявление аннигиляции в квазисвободных  $e^+e^-$ -соударениях<sup>40</sup>.

Наконец, в порошкообразных окислах ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и др.) установлено наличие двух характерных долгих времен жизни — не только  $\tau_2$



(несколько нсек), обычного для конденсированной фазы, но и  $\tau_3$  (многие десятки нсек — вплоть до  $\tau_3^0 = 1,4 \cdot 10^{-7}$  сек), обусловленного спонтанной аннигиляцией атомов ортопозитрония в ходе их диффузии между частицами окислов<sup>41-43</sup>.

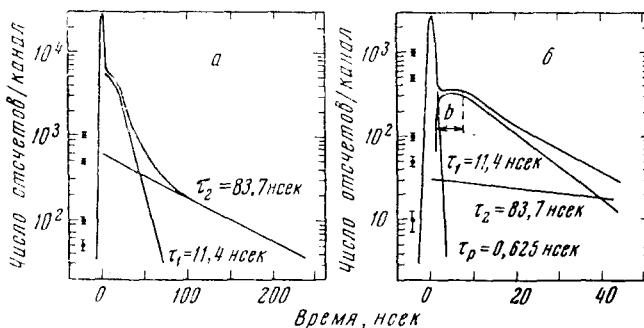


Рис. 3. Кривые временного распределения аннигиляции позитронов в чистом аргоне<sup>39</sup>. *а* — Давление аргона 17,2 атм, длительность опыта 1223 мин.;  $\tau_1 = 11,4$  нсек,  $\tau_2 = 83,7$  нсек; *б* — давление аргона 16,8 атм, длительность опыта 928 мин.; *б* — ширина «плеча»,  $\tau_1 = 11,4$  нсек,  $\tau_2 = 83,7$  нсек,  $\tau_p = 0,625$  нсек — предельное «мгновенное время», возможное для измерения и получение экстраполяций времени жизни синглетного позитрония

Временная методика позволяет четко разделить тушение позитрония и ингибиование его образования. В простейшем случае «чистого» ингибиования уменьшается интенсивность долгоживущей компоненты  $I_2$  без уменьшения наклона «хвоста» этой компоненты, характеризующего время его жизни  $\tau_2$ . В случае же «чистого» тушения падает  $\tau_2$ , но остается неизменным  $I_2$ . Два взятых из<sup>44</sup> примера, иллюстрирующих ингибиование и тушение, приведены на рис. 4, где расстояние между двумя соседними точками спектров отвечает примерно 0,1 нсек. На рис. 4, *а* показано ингибиование образования позитрония в бензole добавками иодбензола — скорее всего, за счет прилипания к ним позитронов, на рис. 4, *б* — тушение ортопозитрония в водном растворе добавками сильного окислителя  $K_2Cr_2O_7$ .

В нижней части рис. 2 схематически представлен третий основной экспериментальный метод изучения аннигиляции позитронов — наблюдение корреляционных кривых, т. е. зависимости скорости счета совпадений двух 0,5 Мэв аннигиляционных  $\gamma$ -квантов  $C_{2\gamma}$  от угла  $\theta$ , равного отклонению между направлениями вылета двух квантов от 180°. Дифференцирование  $\frac{dC_{2\gamma}}{d\theta}$  дает возможность установить функцию импульсного распределения электронов в веществе. Наиболее узкая компонента углового распределения счета совпадений  $C_{2\gamma}(\theta)$  в сложной корреляционной кривой отвечает аннигиляции синглетного парапозитрония. Поэтому, разделяя в серии многочисленных опытов корреляционную кривую на узкую и широкую компоненты, можно внести важное дополнение к информации о химических реакциях позитрония, поставляемой временными спектрами аннигиляции, а именно — разграничить роль разных вариантов тушения позитрония. Действительно, *pick-off* аннигиляция ортопозитрония, равно как образование его химических соединений или окис-

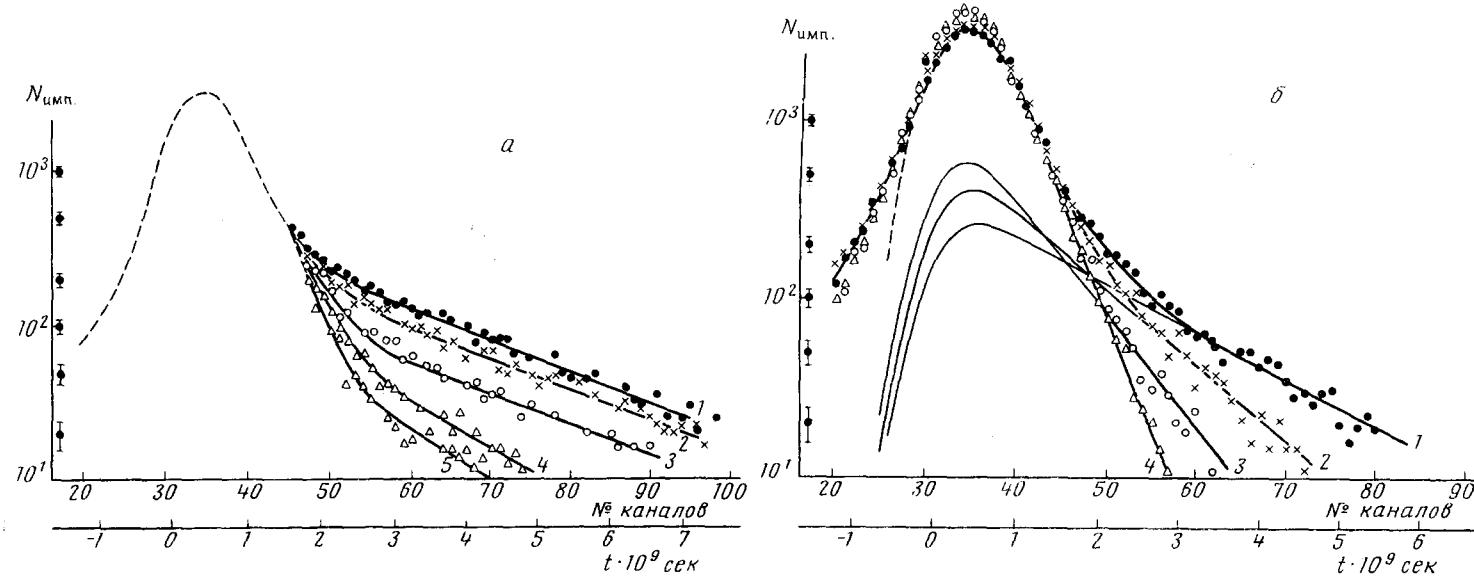


Рис. 4. Кривые временного распределения аннигиляции позитронов. *а*: 1 — бензол; 2—4 — растворы иодбензола в бензole (2 — 0,004 M; 3 — 0,02 M; 4 — 0,34 M); 5 — иодбензол. *б*: 1 — вода; 2—4 — водные растворы  $K_2Cr_2O_7$  (2 — 0,005 M; 3 — 0,015 M; 4 — 0,025 M). Мощность  $^{22}Na$  источника 10 мккюри

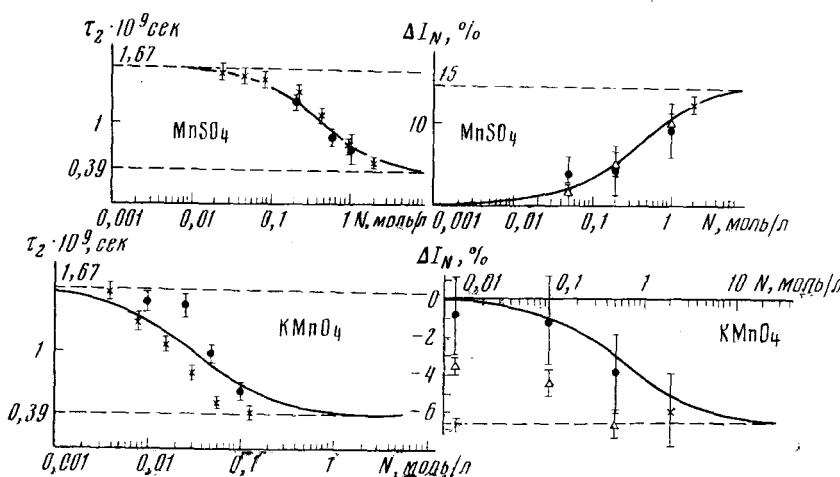


Рис. 5. Изменения времени жизни позитронов ( $\tau_2$ ) (слева) и интенсивности узкой компоненты корреляционных кривых ( $\Delta I_N$ ) (справа) при аннигиляции позитронов в водных растворах орто-пара-конвертора  $MnSO_4$  (вверху) и окислителя  $KMnO_4$  (внизу) в зависимости от концентрации добавок  $^{1,45}$  Мощности  $^{64}Cu$  или  $^{22}Na$  источников в опытах по угловой корреляции — десятки милликюри или несколько милликюри соответственно

ление позитрония до позитрона отвечают аннигиляции позитронов с валентными электронами, кинетическая энергия которых ( $T_e$ ) исчисляется несколькими эв. Соответственно

$$\Delta\theta \sim \sqrt{\frac{T_e}{mc^2}}$$

составляет при этом несколько миллирадиан. Между тем, орто-пара-конверсия и последующая  $2\gamma$ -аннигиляция медленных атомов  $^3Ps$  вносят в корреляционные кривые центральный узкий пик вблизи  $\theta=0$ , шириной около одного миллирадиана (так называемая узкая компонента с интенсивностью  $I_N$ ). Примером сочетания временного и корреляционного методов может служить рис. 5, где приведены данные для водных растворов двух солей марганца — парамагнитного конвертора  $MnSO_4$  и диамагнитного окислителя  $KMnO_4$ <sup>45</sup>. Добавки обеих этих солей укорачивают  $\tau_2$ , т. е. служат тушителями позитрония. Однако, при этом орто-пара-конвертор увеличивает интенсивность узкой компоненты корреляционных кривых на  $\Delta I_N = -15\%$ , тогда как окислитель, напротив, уменьшает эту интенсивность на  $\Delta I_N = -7\%$ , поскольку окислению подвергается не только триплетный,

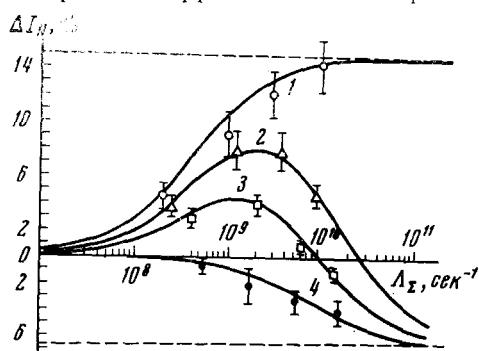


Рис. 6. Изменение интенсивности узкой компоненты корреляционных кривых в водном растворе смеси солей: конвертора  $CoCl_2$  и окислителя  $CuCl_2$  в зависимости от суммарной скорости конверсии и окисления. Кривые 1, 2, 3 и 4 соответствуют вкладу конверсии в общую скорость тушения, равному 100, 80, 50% и 0 соответственно константы скорости тушения равняются:  $k_{конв} = (2,0 \pm 0,3) \cdot 10^9$  л/моль·сек,  $k_{окисл} = (5,4 \pm 0,4) \cdot 10^9$  л/моль·сек

но и синглетный позитроний. Возможность заметить окисление синглетного позитрония свидетельствует о применимости позитронных методов к наблюдению реакций, происходящих даже за столь короткие времена, как  $10^{-10}$  сек. Наглядным подтверждением этой возможности является также недавние наблюдения изменений интенсивности узкой компоненты  $\Delta I_N$  для водных растворов конвертора  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , окислителя  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и их смесей<sup>46</sup>. В соответствии с кинетическими уравнениями, учитывающими среди прочих процессов и окисление  ${}^8\text{Ps}$ , изменения  $\Delta I_N$  в смесях растворов  $\text{Co}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$  отнюдь не аддитивны относительно аналогичных данных для взятых порознь  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  (см. рис. 6).

Сочетание разных методов эксперимента, дополненное широким варьированием ряда параметров (для жидких систем — состав, температура, концентрация добавок и вязкость; для газовых систем — состав, температура и давление), позволяет проверить и детально проанализировать разные варианты кинетических уравнений и определить константы кинетики элементарных химических реакций с участием позитрония.

### 5. Примеры информации общехимической значимости, полученной из наблюдений аннигиляции позитронов

К настоящему времени в работах ученых ряда стран (СССР; США — Берко, Брандт, Селитанс, Ли, Мак Гервей, Тао и др.; Канада — Белл, Хогг, Пол и др.; Франция — Полен и др.; Индия — Тхозар и др.; Италия — Джерманьоли и др.; Австралия — Грин; Норвегия — Трумпю, и т. д.) на основе использования различных описанных выше методов наблюдались довольно многочисленные примеры всех классов химических реакций позитрония.\*

В нашу задачу не входит, однако, изложение деталей химии самого позитрония, этот новый атом интересует нас, как средство получения информации, представляющей общий химический интерес. К примерам такой информации мы сейчас и переходим.

Применительно к газовой фазе скорость конверсионного тушения позитрония может служить довольно чувствительной мерой концентрации парамагнитных центров — тушителей. К примеру, константа скорости тушения позитрония парамагнитной окисью азота  $\text{NO}$ , определенная различными методами — по временным спектрам аннигиляции<sup>28</sup>, возрастанию скорости счета  $2\gamma$ -совпадений<sup>47</sup> и уменьшению скорости счета  $3\gamma$ -совпадений<sup>48</sup> — составляет  $(1 \div 4) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек}$ .

Последнее по времени значение, полученное из наблюдений сужения корреляционных кривых, равняется  $(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек}$ <sup>49</sup>. Принимая это значение и считая реальным наблюдение изменения скорости счета совпадений на 1%, получаем в качестве нижнего предела концентраций регистрируемых в газовой фазе позитронным методом парамагнитных центров  $n \approx 10^{13} \div 10^{14} \text{ 1/см}^3$  (при комнатной температуре; при повышенном температуре чувствительность метода не изменяется, если  $\sigma_{\text{конв.}} v = \text{Const}$  и возрастает при  $\sigma_{\text{конв.}} = \text{Const}$ ).

Конверсия позитрония включает, по всей видимости, в качестве первого этапа образование комплекса позитроний — конвертор. Аннигили-

\* Мы рассматриваем в данном обзоре лишь превращения позитрония, а не аннигиляцию медленных позитронов вообще. Только по этой причине мы не назвали здесь имена И. Я. Дехтаря, В. Л. Седова и др. (СССР), де Бенедетти, Стюарта, Роллига и др. (США), Месси, Османа и др. (Англия), Дзаппа, Коломбино, Ферранте и др. (Италия) и т. д.

руя в таком комплексе, позитроний не дает узкой компоненты корреляционных кривых, характерной для гибели свободного термализованного парапозитрона. Поэтому корреляционный метод позволяет установить, произошла ли до аннигиляции стабилизация комплекса позитроний — конвертор в новых соударениях или развал этого комплекса с орто-пара-конверсией. Варьируя концентрацию конвертора и общее давление газа, удается определить на изложенной основе время жизни разных комплексов позитрона, а это существенно и для других газофазных реакций. Комплексы, образующиеся при соударении позитрона с NO, очень нестабильны — даже при давлении газа в сотни атмосфер они разваливаются еще до соударений с молекулами газов. Однако более сложные возбужденные комплексы — вроде  $\text{PsNO}_2^*$  или  $(\text{CF}_3)_2\text{NPs}^*$ , обладающие большим числом степеней свободы, живут, как показали опыты<sup>50</sup> [например измерения корреляционных кривых в аргоне и кислороде при 30—150 атм с добавками  $5 \cdot 10^{-4}$ —0,8 атм  $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ ], около  $1\text{--}2 \cdot 10^{-12}$  сек. и успевают передать энергию возбуждения при новых соударениях.

Обратимся теперь к жидкой фазе. При обсуждении механизма окислительно-восстановительных реакций в растворах неоднократно дискутировался вопрос о том, происходит ли передача электрона от восстановителя к окислителю путем дальнего туннельного перехода или при образовании промежуточного комплекса окислитель — восстановитель.

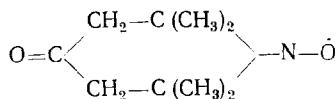
Изучая кинетику электровосстановления анионов, Фрумкин с сотр.<sup>51</sup> отвергли вариант туннельного дальнодействия. Аналогичный вывод был сделан и на основании сравнения констант скоростей реакций атомов водорода и позитрона с  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , результаты которого приводятся ниже (константы даны в  $\text{л/моль}\cdot\text{сек}$ ):

Акцептор	(Ac)	H	Ps	$\frac{k_{\text{Ps}}}{k_{\text{H}}}$
$\text{Ac} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow [\text{FeAc}]^{2+}$	$2 \cdot 10^7$ <sup>52</sup>	$2 \cdot 10^9$ <sup>54</sup>	100	
$\text{Ac} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{окисление}$	$9 \cdot 10^7$ <sup>53</sup>	$1,2 \cdot 10^{10}$ <sup>54</sup>	130	

Относительно реакции  $\text{H} + \text{Fe}^{2+}$  из радиационно-химических исследований было известно, что она идет через образование промежуточного комплекса, механизм реакции  $\text{H} + \text{Fe}^{3+}$  подлежал выяснению. Тот факт, что скорость реакций почти в 1000 раз более легкого позитрона как с  $\text{Fe}^{2+}$ , так и с  $\text{Fe}^{3+}$  примерно в равной степени (на два порядка) превышает скорость реакций водорода говорит о том, что механизм обеих реакций — и с  $\text{Fe}^{2+}$ , и с  $\text{Fe}^{3+}$  — одинаков. При наличии во втором случае туннелирования не было бы оснований ожидать столь же резкого различия скоростей реакций  $\text{Ps} + \text{Fe}^{3+}$  и  $\text{H} + \text{Fe}^{3+}$ .

Другой пример использования позитрона для изучения механизма реакций в жидкой фазе относится к разработке метода, позволяющего разграничивать роль диффузионных и кинетических факторов<sup>55</sup>. Будучи применен к тушению позитрона, этот метод можно легко распространить и на любые другие системы, что имело бы немалое значение для изучения кинетики жидкофазных реакций<sup>56</sup>.

Идея метода состоит в том, чтобы двумя способами изменять вязкость  $\eta$  растворителя, в котором происходит тушение позитрона теми или иными свободными радикалами [например, дифенилпикрилгидразилом (ДФПГ) —  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\dot{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$  или 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-окислом (ТМОПО) ].



Один раз вязкость увеличивается изменением состава растворителя при постоянной температуре  $T_0$ , например, добавлением к воде малых примесей глицерина, другой раз — понижением температуры ( $T < T_0$ ) при неизменном

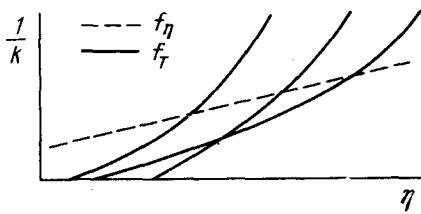


Рис. 7. Зависимости обратной константы скорости реакции тушения позитрония в смешанной диффузионно-кинетической области ( $1/k$ ) от вязкости раствора  $\eta^{18, 55}$ . Пунктирная прямая — зависимость  $f_\eta$  при постоянной температуре и переменном составе растворителя. Сплошные кривые — зависимости  $f_T$  при постоянных составах растворителя и переменной температуре

составе растворителя. При этом обратная константа скорости тушения позитрония  $1/k$  изменяется как:

$$\frac{1}{k} = f_\eta = \frac{\eta}{b} \left( \frac{1}{T_0} + \frac{a'}{\eta \sqrt{T_0} P} \cdot e^{E/RT_0} \right)$$

или

$$\frac{1}{k} = f_T = \frac{\eta}{b} \left( \frac{1}{T} + \frac{a}{\eta \sqrt{TP}} e^{E/RT} \right) \quad (4)$$

где энергия активации  $E$  и параметры растворителя  $b$  и  $P$  — константы,  $a$  и  $a'$  весьма близки. Опыты проводились в октаноле от  $-12$  до  $130^\circ$ , в дизтиловом эфире от  $-90$  до  $25^\circ$ , в смесях циклогексанол — ацетон и вода — глицерин при комнатной температуре. Первый вариант изменения  $\eta$  дает обозначенную на рис. 7 пунктиром линейную зависимость  $\frac{1}{k} = f_\eta(\eta)$ , второй вариант отвечает более сильной зависимости  $\frac{1}{k} = f_T(\eta)$  — сплошные кривые на рис. 7. Сравнивая  $f_\eta(\eta)$  и  $f_T(\eta)$ , а также наклоны зависимостей  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  и  $\ln\left(\frac{1}{k}\right) = f\left(\frac{1}{\eta}\right)$ , оказывается возможным оценить энергию активации тушения позитрония радикалами, несмотря на крайнюю ее малость ( $E \approx 1$  ккал/моль) на фоне диффузионной энергии активации  $E_\eta \approx 2-6$  ккал/моль.

Для завершения круга примеров химических применений позитрониевого метода в жидкой фазе остановимся на использовании этого метода для изучения строения координационной сферы комплексов парамагнитных ионов ( $\text{Co}^{2+}$ ) и электроноакцепторных ионов-окислителей ( $\text{Fe}^{3+}$ ) в водных, спиртовых и водно-спиртовых растворах.

В первых опытах такого рода, результаты которых даны на рис. 8, сравнивалась скорость тушения позитрония парамагнитной солью  $\text{CoCl}_2$  (за счет орто-пара-конверсии) со скоростью реакций этой соли с радикалами ТМОПО и ДФПГ. Тушение наблюдали временным методом, по укорачиванию  $\tau_2$ , реакции  $\text{CoCl}_2$  с радикалами — по уширению линий этих радикалов в спектрах ЭПР. Наблюдения проводили в пропаноле, воде и их смесях разного состава. Изменение состава растворителя влечет за собой перестройку внешней координационной сферы комплекса  $\text{Co}^{2+}$  — характерная для спирта тетраэдрическая (синяя) форма

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$  преобразуется в воде в октаэдрическую форму  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_2$ . В качестве тушителя позитрония (или агента, взаимодействующего с радикалами) в данном примере выступают делокализованные, размазанные по координационной сфере комплекса непарные электроны, сосредоточенные, в основном, на ионах  $\text{Cl}^-$  в чистом спирте, на атомах кислорода гидроксильных групп — в воде (основная часть спиновой плотности локализовала, конечно, на самих ионах  $\text{Co}^{2+}$ , «заэкранированных» от позитрония окружением лигандов). В смешанных растворителях образование водородных связей между водой и спиртом, а также пространственные препятствия, обусловленные расположениями в координационной сфере пропильными радикалами, делают делокализованные электроны наиболее трудно досупными, замедляют скорость реакции  $\text{CoCl}_2$  с позитронием и другими радикалами. При этом, как явствует из рис. 8, именно позитроний оказывается наиболее чувствительным детектором изменения спиновой плотности делокализованных неспаренных электронов — при переходе от пропанола и воды к их смесям скорость парамагнитного тушения позитрония падает в десятки раз.

Последующие эксперименты по тушению позитрония окислителем  $\text{FeCl}_3$  в разных спиртовых растворах<sup>58</sup> показали, что позитроний весьма чувствителен и к делокализации обусловливающей окислительное действие  $\text{Fe}^{3+}$  акцепторной орбитали.

Весьма любопытны и пока еще не объяснены факты резкого увеличения скорости взаимодействия позитрония с другими радикалами при замораживании растворов, например в октаноле и бензole<sup>18, 59</sup>. К примеру скорость реакции Ps с ТМОПО в замороженном октаноле при  $-20^\circ$  почти в 30 раз больше, чем в жидкости при  $-12^\circ$ , т. е. на  $3^\circ$  выше температуры плавления. Эти результаты могут свидетельствовать как об усилении диффузии атомов Ps в твердой фазе, так и о наличии каких-то специфических для твердого тела механизмов взаимодействия, проявляющихся в жидкости в гораздо более слабой степени и могущих играть роль уже не только для превращений позитрония, но и вообще для твердофазных реакций.

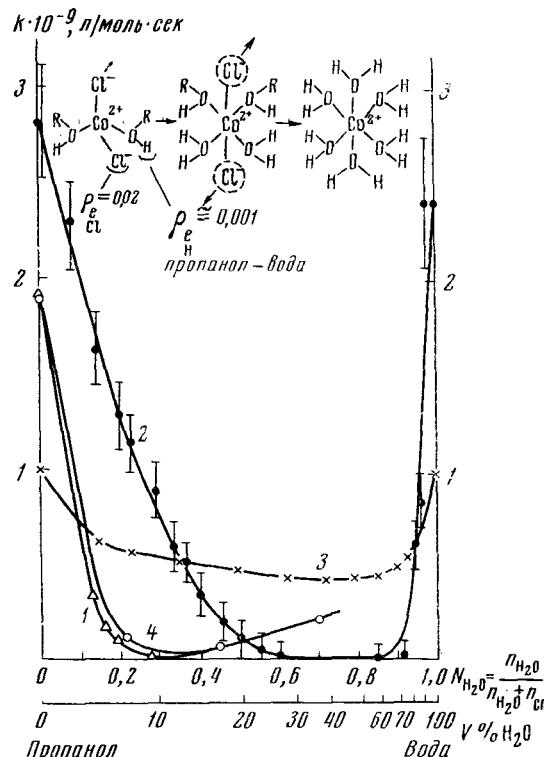


Рис. 8. Зависимости скорости реакций позитрония и свободных радикалов ДФПГ и ТМОПО от состава смесей пропанол — вода<sup>1, 18, 57</sup>. 1 — концентрация тетраэдрической — «синей» — формы комплекса. Сумма концентраций  $4,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 2 — скорость взаимодействия Ps с  $\text{CoCl}_2$  (0,4 моль/л); 3 — скорость взаимодействия ТМОПО с  $\text{CoCl}_2$  ( $6 \cdot 10^{-2}$  моль/л); 4 — скорость взаимодействия ДФПГ с  $\text{CoCl}_2$  ( $4,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л)

Интерпретация большинства данных, относящихся к образованию и гибели позитрония в твердой фазе, основывается на так называемой «модели свободного объема», впервые рассмотренной Уоллесом<sup>60</sup> и особенно развитой в работах Брандта с сотр. (см., например, <sup>61, 62</sup>).

«Свободным объемом» являются всякие пустоты, дефекты, ловушки, всякие нарушения правильной структуры кристаллической решетки, в которых могут располагаться атомы Ps. В простейшей картине модели свободного объема<sup>60</sup> позитроний располагается в междуузлии — потенциальной яме с периодической внутренней и экспоненциально затухающей внешней волновыми функциями. При этом нормированное на единицу значение

$$\Psi_{\text{внешн.}}^2 = \frac{k^2/\alpha}{\alpha + \frac{2m_0u}{\hbar^2}a + \frac{k^2}{\alpha}} \quad (5)$$

$$\text{где } \alpha = \frac{\sqrt{2m_0(u - E)}}{\hbar}, \quad k = \frac{\sqrt{2m_0E}}{\hbar}$$

$u$  — глубина ямы,  $a$  — ее радиус,  $E$  — энергия занятого позитронием уровня. С уменьшением радиуса ямы  $a$ , т. е. свободного объема,  $\Psi_{\text{внешн.}}^2$  возрастает, а значит усиливается перекрывание волновой функции позитрония с электронными облаками окружающих молекул, растет скорость pick-off аннигиляции, падает  $\tau_2$ .

В принципе ясно, что изменения свободного объема должны влиять не только на время жизни ( $\tau_2$ ) попадающих в ловушки атомов Ps, но и на самую вероятность образования позитрония  $P = \frac{4}{3} I_2$ .

Среди факторов, которые могут приводить к изменениям свободного объема, и тем самым влиять на  $\tau_2$  и  $I_2$ , надо в первую очередь назвать изменение температуры, сжатие твердых тел, плавление и различные фазовые переходы (см.<sup>1, 62, 63</sup>).

Проанализировав данные для трех групп веществ: а) жидкостей и аморфных материалов, б) полимеров и в) кристаллов, Тхозар с сотр.<sup>64</sup> пришли к выводу, что в пределах каждой из этих групп рост  $\tau_2$  сопровождается уменьшением  $I_2$  и дали такое полуэмпирическое соотношение:

$$\frac{4}{3} I_2 = a \cdot \frac{1 + \ln \tau_2/\tau_1}{b + \ln \tau_2/\tau_1} \quad (6)$$

$$\text{где } a = K \frac{V_f}{v_0}, \quad b = \frac{v_1}{v_0}, \quad \tau_2 = \tau_1 \exp \left( \frac{v - v_1}{v_0 - v} \right),$$

$V_f$  — суммарная величина свободного объема,  $K$  — константа (см. рис. 9).

По смыслу соотношения (6) величина свободного объема  $v$ , приходящегося на один атом позитрония, может изменяться от  $v_{\min} = v_1$  (тогда  $\tau_2 = \tau_1$ ) до  $v_{\max} \rightarrow v_0$  (тогда  $\tau_0 \rightarrow \infty$ ), и соответственно  $K = \frac{V_f}{v}$  лежит в пределах

$$K \frac{V_f}{v_0} \leq P \leq K \frac{V_f}{v_1}.$$

Выражая  $I_2$  в %, а  $\tau_2$  — в наносекундах, авторы<sup>64</sup> дают следующие значения параметров  $a$  и  $b$ : жидкости  $a = 23, b = 0,01$ ; полимеры  $a = 16, b = 0,01$ ; кристаллы  $a = 4,5, b = 0,01$ .

Благодаря различиям параметров  $a$  для трех названных групп веществ, переход от одной из этих групп к другой может сопровождаться изменением  $\tau_2$  и  $I_2$  в одинаковую сторону, например, при плавлении наф-

талина (пунктирная кривая  $N$  на рис. 9) или переходе кристалл — стекло для полиэтилена Марлекс-50 (штрих-пунктирная кривая  $M$  на рис. 9) возрастают как  $\tau_2$ , так и  $I_2$ .

К числу факторов, которые сказываются на вероятности образования позитрония в твердых телах и времени его жизни, относятся и радиационные воздействия, а потому их изучение следует отнести к числу перспективных применений позитронных методов.

Последствия радиационных воздействий, которые могут повлиять на аннигиляцию позитронов, весьма многообразны — это и появление всевозможных радиационных дефектов (возможности изучения которых аннигиляционными методами были рассмотрены в<sup>65</sup>), и возникновение  $F$ -центров, к которым аннигиляция позитронов оказалась весьма чувствительной<sup>24</sup>, и образование ионов и парамагнитных центров и т. д.

Первые эксперименты по влиянию облучения на характеристики аннигиляции позитронов были выполнены еще в 1957—1958 гг.<sup>66</sup>. В дальнейшем было показано, что нейтронное облучение твердого антрацена приводит к тому, что в нем — как и в жидким антрацене и в отличие от необлученных кристаллов — начинает образовываться позитроний, причем как  $\tau_2$ , так и  $I_2$  возрастают с дозой облучения<sup>67</sup>, хотя  $\tau_2$  и не достигает величины, характерной для жидкого антрацена.

Многообразие действия радиации проявляется хотя бы в том, что при  $\gamma$ -облучении тефлона наблюдается обратная картина — уменьшение  $\tau_2$  и  $I_2$  с ростом дозы<sup>68, 69</sup>, приписываемое увеличению степени кристалличности тефлона при его облучении и тушению позитрония образующимися свободными радикалами.

Действительно, как было показано в<sup>65</sup>, изменение  $\tau_2$  при  $\gamma$ -облучении тефлона коррелирует с определяемой с помощью ЭПР концентрацией радикалов. Вместе с тем, согласно данным индийских исследователей разрушение микрокристаллов и возрастание доли аморфных областей малой плотности в облучаемом полиэтилене приводят к увеличению  $\tau_2$ <sup>70</sup>, тогда как разрыв бензольных колец полистирола при нейтронном его облучении ведет к уменьшению  $I_2$ <sup>71</sup>, поскольку образование позитрония в подобных соединениях локализовано главным образом именно на ароматических кольцах.

В последнее время позитронный метод был применен в Японии (Табата с сотр.<sup>19, 72</sup>) к наблюдениям радиационной твердофазной полимеризации ряда мономеров (акрилонитрил, метакрилонитрил, ацетальдегид,  $N$ -винилкарбазол, диметил- и диэтиллитаконаты).

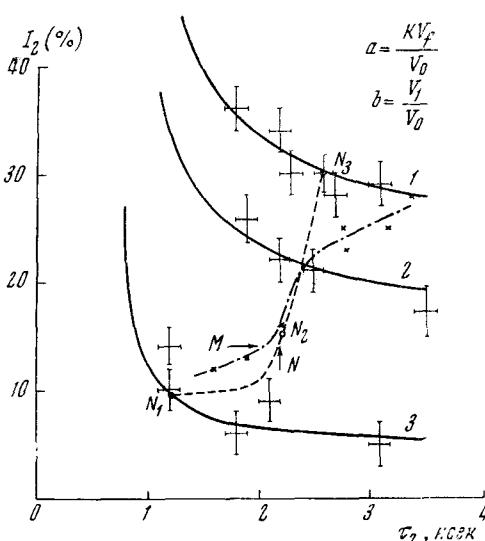


Рис. 9. Кривые  $I_2$  —  $\tau_2$  корреляции для жидкостей и аморфных тел, полимеров и кристаллов<sup>64</sup>: 1 — жидкости и аморфные тела (плавленый кварц, полистирол, изопропиловый спирт, жидкий нафталин, бензол, циклооктатетраэн); 2 — полимеры (поливинилхлорид, полизтилен, полиметилметакрилат, тефлон); 3 — кристаллы (фенантрен, нафталин, стильбин, полиоксиметилен и  $Sb_4O_6$ ).  $N$  — кривая нагрева и плавления нафталина (30—80,2° С),  $M$  — кривая нагрева (от —196 до 142°) и стеклования (—20°) кристаллического полиэтилена Марлекс-50

В ходе протекания полимеризации возникает ряд факторов, влияющих на образование и гибель позитрония. По мере роста полимерной цепи в кристаллическом мономере растет число дефектов и дислокаций, происходит контракция — сжатие систем мономерных звеньев после их полимеризации. Все эти обстоятельства обусловливают общее увеличение свободного объема, что само по себе приводило бы к возрастанию  $\tau_2$ .

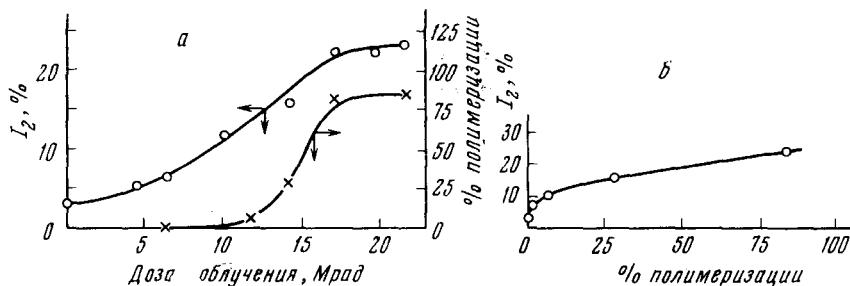


Рис. 10. а — зависимость  $I_2$  (%) и процент полимеризации от дозы облучения ( $^{60}\text{Co}$  — γ) при радиационной твердофазной полимеризации диметилитаконата  $^{69}$ , б — зависимость  $I_2$  от процента полимеризации диметилитаконата  $^{69}$

Вместе с тем, наличие на границах свободных объемов концевых активных (обычно парамагнитных) центров растущих полимерных цепей обеспечивает множество каналов гибели позитрония, укорачивающих его время жизни — наряду с pick-off анигиляцией появляется возможность орто-пара-конверсии и прилипания позитрония. В итоге могут возникать довольно разнообразные варианты взаимосвязи  $\tau_2$  и  $I_2$ . Для N-винилкарбазола по мере увеличения дозы облучения  $D$  от 5 до 20 Mrad наблюдается корреляция, близкая к описанной в <sup>64</sup> — сначала  $\tau_2$  возрастает, а  $I_2$  падает, затем (начиная с  $D \approx 13$  Mrad), наоборот,  $\tau_2$  начинает убывать, а  $I_2$  — возрастать. В случае же диметилитаконата увеличение степени полимеризации сопровождается заметным возрастанием вероятности образования позитрония (см. рис. 10), но при практически неизменном  $\tau_2$ .

Наряду с радиационной полимеризацией позитронный метод нашел недавно первые применения и в другой кинетической проблеме химии полимеров — в исследовании термоокислительного старения поливинилхорида <sup>73</sup>. Продолжительное нагревание этого полимера приводит к резкому снижению  $\tau_2$ , тогда как  $I_2$  с ростом температуры возрастает. В окрестностях фазового перехода полимера при 195° значение  $\tau_2$  проходит через минимум ( $\tau_2^0/\tau_2 \approx 3$ ), а  $I_2$  — через весьма острый максимум ( $I_2/I_2^0 \approx 2$ , где  $\tau_2^0$  и  $I_2^0$  — для комнатной температуры). Уменьшение  $\tau_2$  было сопоставлено с накоплением свободных радикалов, наблюдавшихся методом ЭПР и с потерей веса полимера за счет отщепления HCl. Наличие четкой корреляции названных величин интерпретируется в <sup>73</sup> как подтверждение механизма тушения позитрония путем присоединения к радикалам или по двойным связям, либо орто-пара-конверсии, либо, наконец, за счет взаимодействия Ps с HCl или  $\text{HCl}_2^-$ .

Таким образом, наметились первые, хотя еще не вполне четкие возможности нового химического использования позитронных методов — для наблюдения кинетики твердофазных реакций, сопровождающихся сильными изменениями структуры твердого тела.

## 6. Особенности аннигиляции позитронов в пористых средах

В завершение главы о позитронии остановимся на интереснейших наблюдениях особенностей аннигиляции позитронов в высокодисперсных средах и на разнообразных перспективах использования результатов этих наблюдений.

Как уже упоминалось, при изучении временных спектров аннигиляции позитронов в порошкообразных окислах ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) Полен и Амброзино<sup>41</sup> обнаружили две долгоживущих компоненты — со временами жизни  $\tau_2$  — порядка нескольких нсек, характерным для pick-off аннигиляции в твердом теле и  $\tau_3$  — порядка десятков нсек, вплоть до  $\tau_3^0 = 1,4 \cdot 10^{-7}$  сек. При увеличении степени дисперсности порошков, с воз-

растанием доли свободного объема  $\frac{v_f}{v} = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0}$  ( $\rho_0$  — плотность монолитного вещества,  $\rho$  — его насыпная плотность) наблюдалось возрастание интенсивности наиболее долгоживущей компоненты  $I_3$  за счет уменьшения вклада pick-off компоненты  $I_2$ . Примером может служить табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Характеристики аннигиляции позитронов в высокодисперсных порошках окислов

Вещество	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	$\rho$ , $\text{г}/\text{см}^3$	$\tau_2$ , нсек	$I_2$ , %	$\tau_3$ , нсек	$I_3$ , %
$\text{SiO}_2$	50	0,3	$1,77 \pm 0,2$	$28 \pm 2$	$140 \pm 4$	$4 \pm 0,5$
$\text{SiO}_2$	180	0,06	$1,89 \pm 0,2$	$10,7 \pm 0,8$	$142 \pm 3$	$11,6 \pm 1$
$\text{SiO}_2$	300	0,05	$2,4 \pm 0,2$	$4,5 \pm 1$	$132 \pm 3$	$12 \pm 1$
$\text{SiO}_2$	380	0,05	$3,4 \pm 0,4$	$4 \pm 1$	$137 \pm 3$	$15 \pm 1$
$\text{Al}_2\text{O}_3$		1	$3,6 \pm 0,4$	$2,5 \pm 1,5$	$87 \pm 3$	$15,7 \pm 1$
$\text{MgO}$		0,35	$2,9 \pm 0,3$	$1,8 \pm 1,5$	$126 \pm 3$	$25,6 \pm 2$

Картина возникновения  $\tau_3$ -компоненты такова. Замедляясь в пористом твердом теле, позитроны в конечном счете могут образовывать атомы Ps. Часть этих атомов испытывает pick-off аннигиляцию в самом твердом теле, другая часть выходит в свободный межчастичный объем. Вероятность «прилипания» таких атомов при ударах о поверхность частиц очень мала, с гораздо большей вероятностью они испытывают многократное отражение (альбедо), погибая в конечном счете в объеме пор, на лету — либо благодаря pick-off аннигиляции в заполняющих поры газах, либо вследствие спонтанной аннигиляции. Об относительной роли этих двух процессов можно судить из того, что значение  $\tau_3$ , достигающее 140 нсек в вакууме, уменьшается вдвое, когда опыты с  $\text{SiO}_2$  проводят в атмосфере воздуха или кислорода, при нормальном давлении.

На основании данных<sup>41</sup> Брандт и Полен<sup>42</sup> рассчитали основные характеристики диффузии атомов Ps в частицах твердых окислов — коэффициенты диффузии, лежащие в пределах от  $D = (5,8 \pm 1,9) \cdot 10^{-5}$  ( $\text{SiO}_2$ ) до  $D = (1,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$  ( $\text{MgO}$ )  $\text{см}^2/\text{сек}$ , энергию активации диффузии  $E = (700 \pm 370)$  кал/моль, полные пробеги до аннигиляции  $\lambda = \sqrt{2D\tau}$  (46  $\pm$  7 Å в  $\text{SiO}_2$  и 270  $\pm$  80 Å в  $\text{MgO}$  — для ортопозитрония).

В работе<sup>43</sup>  $\tau_3$ -компоненты, кроме трех вышеперечисленных порошкообразных окислов, была обнаружена также в порошке  $\text{BeO}$ , но не найдена в спеченной  $\text{BeO}$ . Наблюдения угловой корреляции аннигиляционных квантов показали наличие узкой компоненты в порошках  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при ее отсутствии в монолитных образцах этих окислов.

Не исключено, что результаты работ<sup>41-43</sup> объясняют казавшуюся долгое время загадочной аномально большую вероятность  $\beta\gamma$ -аннигиляции в некоторых галогенидах щелочных металлов и особенно в  $\text{BeO}$  и  $\text{MgO}$ , найденную и изученную в итальянских работах<sup>74, 75</sup> (см. также<sup>1, 63</sup>). По всей видимости, эти факты обусловлены не молекулярными свойствами изучавшихся материалов, но их высокой дисперсностью — действительно, всякая аномалия в скорости счета  $\beta\gamma$ -совпадений для  $\text{MgO}$  исчезала при переходе к монокристаллам<sup>76</sup>.

Актуальной задачей является расширение круга веществ, исследуемых позитронными методами в высокодисперсном состоянии. Возможно, что образование позитрона в мелкопористых образцах удастся обнаружить и в таких веществах, где его существование до сих пор совершенно исключалось — например, в металлах.

Интересны и другие следствия работ<sup>41-43</sup> — перспективны наблюдения реакций позитрона с атомами и молекулами, адсорбированными на поверхностях или заполняющими поры адсорбентов, развитие позитронных методов исследования физико-химии поверхностных явлений, адсорбции, гетерогенного катализа.

Известно, что для водородных атомов вероятность прилипания ( $\epsilon_H$ ) при ударе о разные поверхности варьирует в весьма широких пределах — от  $\epsilon_H = 10^{-4} — 10^{-5}$  для  $\text{SiO}_2$  до  $\epsilon_H \approx 1$  для графита и для  $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>77</sup>. К тому же величина  $\epsilon_H$  сильно зависит от температуры:  $\epsilon_H \propto \exp\left\{-\frac{E}{RT}\right\}$ , где  $E = 9000 — 13000 \text{ кал/моль}$ .

Есть основания ожидать аналогичные закономерности и для позитрона, причем сравнение данных для позитрона — с его исключительно малой массой и большой де-бройлевской длиной волны — и для водорода представляет особый интерес.

Этот интерес усугубляется еще и тем, что как недавно теоретически показал Каган<sup>78</sup>, для нейтрона также возможно возникновение долгоживущего связанного состояния в пористых веществах: пористая среда оказывается своеобразной «губкой», сорбирующей нейтроны в связанное состояние с энергией связи порядка  $10^{-7} \text{ эв}$  и характерным временем жизни, достигающим при гелиевой температуре десятков и сотен секунд.

В недавней работе<sup>79</sup> сравнивались временные спектры аннигиляции позитронов в среднепористых образцах силикагеля, алюмогеля и алюмосиликатного катализатора, с удельной поверхностью  $130 — 230 \text{ м}^2/\text{г}$  и средним радиусом пор  $\sim 40 \text{ \AA}$ , в ряде точек изотермы десорбции воды при комнатной температуре. Пока давление паров воды  $p$  близко к давлению насыщенного пара  $p_s$  ( $p/p_s \geq 0,3$ ),  $\tau_3$ -компонент во временных спектрах вовсе отсутствует, поскольку объем пор нацело заполняется жидкой фазой воды. В области же малых  $p/p_s$ , отвечающих более или менее обедненному монослою физически адсорбированной воды, была отмечена корреляция между каталитической активностью образцов относительно деалкилирования кумола (т. е. силой бренстедовских кислотных центров) и величинами  $\tau_3$ . Для каталитически неактивных силикагеля и алюмогеля десорбция воды с уменьшением  $p/p_s$  почти не влияла на  $\tau_3$ , тогда как для алюмосиликатного катализатора  $\tau_3$  при этом сильно уменьшалось — видимо, за счет появления реакции  $\text{H}^+ + \text{Ps} \rightarrow \text{H} + e^+$ , энергетически возможной лишь для негидратированных протонов, слабо связанных с поверхностью поры, т. е. лишь для сильных протонных кислотных центров. Влияние на  $\tau_3$  десорбции воды в области малых  $p/p_s$  для катионированных натрием образцов катализаторов было гораздо слабее, а сами значения  $\tau_3$  — выше. Действительно, реакция  $\text{Na}^+ + \text{Ps} \rightarrow \text{Na} + e^+$

эндотермическая ( $Q = -1,63$  эв) и потому не могла играть заметной роли. Таким образом, в<sup>79</sup> было продемонстрировано изменение вероятности прилипания позитрония  $\varepsilon_{Ps}$  в зависимости от состояния поверхностей адсорбентов и катализаторов.

Наблюдения аннигиляции позитронов в пористых материалах, находящихся в атмосфере различных газов, зачастую гораздо удобнее опытов с самими газами — необходимый для эффективного торможения позитронов объем высокодисперсной системы значительно меньше, чем в случае чистых газов, и атомы позитрония, путешествующие по лабиринтам между зернами высокодисперсных порошков, до самой аннигиляции не выходят из поля зрения счетчиков, регистрирующих аннигиляционные  $\gamma$ -кванты.

Эти преимущества в полной мере сказались в работе Чуанга и Тао<sup>80</sup>, наблюдавших аннигиляцию позитронов в иоде и  $CCl_4$ , адсорбированных силикагелем. Отмечая в § 4, что уменьшение  $I_2$  при сохранении  $\tau_2$  отвечает «чистому» ингибираванию образования позитрония, а уменьшение  $\tau_2$  при сохранении  $I_2$  — «чистому» его тушению, мы несколько упростили картину.

Если быстрые атомы позитрония вступают в эндотермическую пороговую реакцию, возможную лишь до их замедления и термализации и приводящую к мгновенной аннигиляции, то во временном спектре аннигиляции возникает дополнительная компонента с малым, практически не отличимым от  $\tau_1$ , временем жизни. Переход части атомов ортопозитрония в эту компоненту воспринимается, как уменьшение  $I_2$  — иными словами, тушение быстрых атомов  $Ps$  регистрируется как кажущееся ингибирование. Именно такое кажущееся ингибирование — за счет реакции  $Ps + Cl_2 \rightarrow PsCl + Cl$  и отметил Тао<sup>81</sup> при добавлении хлора к аргону. В работе<sup>80</sup> была продемонстрирована возможность различать истинные тушители и ингибиторы по характеру их влияния на аннигиляцию в адсорбированном состоянии. Авторы<sup>80</sup> считают, что адсорбция на поверхности силикагеля тушителя, существенно меняет потенциал взаимодействия о  $Ps$  с поверхностью, или, пользуясь вышеупомянутой терминологией, повышая вероятность прилипания позитрония  $\varepsilon_{Ps}$ , тем самым укорачивает  $\tau_3$ . Вместе с тем, адсорбция тушителя должна понижать и значение  $I_3$ , поскольку наличие тушителя на поверхности адсорбента уменьшает вероятность выхода атомов  $Ps$  из объема глобул силикагеля в поры. Оба этих факта — уменьшение  $\tau_3$  и  $I_3$  по мере увеличения количества адсорбированного вещества — наблюдались для иода, который авторы<sup>80</sup> считают на этом основании истинным тушителем позитрония. Иная картина была отмечена для «псевдоингибитора»  $CCl_4$  — в широком интервале его концентраций (вплоть до заполнения монослоя на поверхности силикагеля) имело место уменьшение  $I_3$  при неизменности  $\tau_3$ . Это означает, что присутствие  $CCl_4$  на поверхности силикагеля не увеличивает  $\varepsilon_{Ps}$ .

Совокупность экспериментальных данных, полученных Поленом и Амброзино<sup>41</sup> и авторами последующих работ по аннигиляции позитронов в пористых средах, а также теоретических соображений по этому поводу свидетельствует о возможности создания эффективных высокодисперсных позитрониевых (подчеркиваем — не просто позитронных, но именно позитрониевых) источников, особенно перспективных для изучения химических реакций в газах в широком интервале температур и давлений.

### III. МЮОНИЙ

#### 1. Ядерно-физические характеристики $\mu^+$ -мезона и мюония

Мюоний (атомная система, состоящая из  $\mu^+$ -мезона в качестве центрального ядра и электрона) есть водородоподобный атом, модельный легкий аналог атомарного водорода. Элементарная частица  $\mu^+$ -мезон (масса  $206,76 m_e \simeq 1/9 m_p$ ; время жизни относительно распада на позитрон, нейтрино и антинейтрино  $2,2 \cdot 10^{-6}$  сек.; спин  $1/2$ ; магнитный момент 8,89 ядерных магнетонов) возникает при распаде  $\pi^+$ -мезонов, образующихся на ускорителях заряженных частиц в результате ядерных реакций выше порога рождения мезонов. Существенно, что при распаде  $\pi^+$ -мезонов на лету образующиеся  $\mu^+$ -мезоны вследствие несохранения четности при  $\pi^+e^-$ -распаде полностью полностью поляризованы, т. е. спин вылетающего  $\mu^+$ -мезона ориентирован обратно направлению своего движения. Вылет позитрона при  $\mu^+e^-$ -распаде ( $\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu + \bar{\nu}$ ) происходит преимущественно по направлению спина мезона, и имеется пространственная асимметрия, коррелирующая с импульсом позитрона.

В теории двухкомпонентного нейтрино<sup>82, 83, 84</sup> коэффициент асимметрии ( $c$ ), определяемый как отношение разности распадов «вперед» и «назад» (по и против первоначального направления спина  $\mu^+$ -мезона) к их сумме, при усреднении по всему энергетическому спектру позитронов распада, для полностью поляризованных  $\mu^+$ -мезонов равен  $1/3$  (поляризация  $P=1$ ). Изменение поляризации  $\mu^+$ -мезонов в среде в зависимости от условий опыта служит характеристикой протекающих процессов взаимодействия с веществом.

При замедлении мезона до скоростей порядка скорости атомных электронов среды наступает стадия перезарядки, завершающаяся захватом электрона и образованием устойчивой атомной системы  $\mu^+e^-$ , т. е. атома мюония (ионизационный потенциал 13,539 эв, боровский радиус 0,532 Å, масса  $207,76 m_e$ ). Поскольку первоначальное направление спина  $\mu^+$ -мезона выделено, равновероятно образование мюония с параллельной и антипараллельной ориентацией спинов мезона и электрона (триплетное состояние  $^3S_1$ ,  $m=1$  с заселенностью  $1/2$  и суперпозиция состояний  $^1S_0$ ,  $m=0$  и  $^3S_1$ ,  $m=0$  с заселенностью  $1/4$  и  $1/4$ ). В первом случае спин  $\mu^+$ -мезона в отсутствие внешних возмущений сохраняет исходную поляризацию в течение времени жизни мезона; во втором случае между состояниями (1,0) и (0,0) происходят гармонические осцилляции, частота которых ( $\omega_0$ ) определяется энергией сверхтонкого расщепления  $\Delta W$  ( $\omega_0 = \frac{\Delta W}{\hbar} = 2,804 \cdot 10^{10}$  сек $^{-1}$ ). Таким образом, за времена порядка  $\sim 10^{-10}$  сек. происходит необратимая деполяризация пара-состояния мюония, и суммарный коэффициент асимметрии уменьшается до уровня  $1/2$  от первоначального значения. Процессы обмена со средой электронами с противоположным направлением спинов (конверсия) могут приводить к дальнейшей деполяризации  $\mu^+$ -мезона вплоть до нуля.

Отметим, что время термализации  $\mu^+$ -мезона в конденсированных средах и газах при давлении  $> 50$  атм не превышает  $10^{-12}$ — $10^{-13}$  сек., что существенно меньше характерного времени деполяризации ( $1/\omega_0$ ). Следовательно, деполяризация за время замедления незначительна; многократные перезарядки при торможении мезона не приводят к изменению направления его спина, и вероятность образования орто- или пара-состояния мюония зависит лишь от последнего акта захвата электрона.

В достаточно сильных внешних продольных (по направлению спина  $\mu^+$ -мезона) магнитных полях взаимодействие магнитных моментов мезо-

на и электрона в атоме мюония исчезает; оба заселенных состояния ( $+1/2$ ,  $+1/2$  и  $+1/2$ ,  $-1/2$ ) сохраняют исходную поляризацию  $\mu^+$ -мезона. Критическим условием, при котором магнитная энергия мюония во внешнем магнитном поле равна энергии сверхтонкого расщепления, является величина  $H_0 = \Delta W/2(\mu_e - \mu_\mu) = 1585$  гс. Так как  $\Delta W$  зависит от куба расстояния между взаимодействующими магнитными моментами [ $\Delta W = f(r^{-3})$ ], ясно, что  $H_0$  весьма чувствительно к изменению распределения электронной плотности в молекуле, включающей мюоний. Последнее обстоятельство дает возможность дополнительной идентификации формы нахождения мюония в среде. В поперечных магнитных полях происходит ларморова прецессия спина (или системы спинов) с частотой, определяемой величинами магнитного момента и спина. Поскольку магнитный момент тройного состояния мюония определяется по преимуществу магнитным моментом электрона, а спин равен 1, то частоты прецессии  $\mu^+$ -мезона и тройного мюония отличаются в  $\sim 103$  раза и легко экспериментально разграничиваются.

Типовая установка для измерения коэффициента асимметрии в угловом распределении позитронов  $\mu e$ -распада (рис. 11, а) включает два телескопа, из двух сцинтилляционных счетчиков каждый, регистрирующих прохождение заряженных частиц. Остановка  $\mu^+$ -мезона в мишени 5 регистрируется счетчиками 1 и 2 при отсутствии совпадений в счетчиках 2 и 3, вызывая импульс-

сигнал «старт». Позитроны при распаде  $\mu^+$ -мезона в мишени регистрируются счетчиками 3 и 4, вызывая, при отсутствии совпадений в счетчиках 2 и 3, сигнал «стоп». Импульсы, сформированные по схеме 1223 и 3423 управляют работой времязамплирудного конвертора. Последний преобразует интервал времени между импульсами в сигнал переменной амплитуды, регистрируемый многоканальным анализатором. Использование поперечного магнитного поля необходимой напряженности приводит к модулированию экспоненциальной кривой распада лармовой прецессии  $\mu^+$ -мезона или тройного мюония. После исправления экспериментальных данных на фон случайных совпадений и распад  $\mu^+$ -мезона типичная прецессионная кривая имеет вид, показанный на рис. 11, б (в данном случае напряженность магнитного поля 50 гс, период прецессии  $\sim 1.5 \cdot 10^{-6}$  сек.).

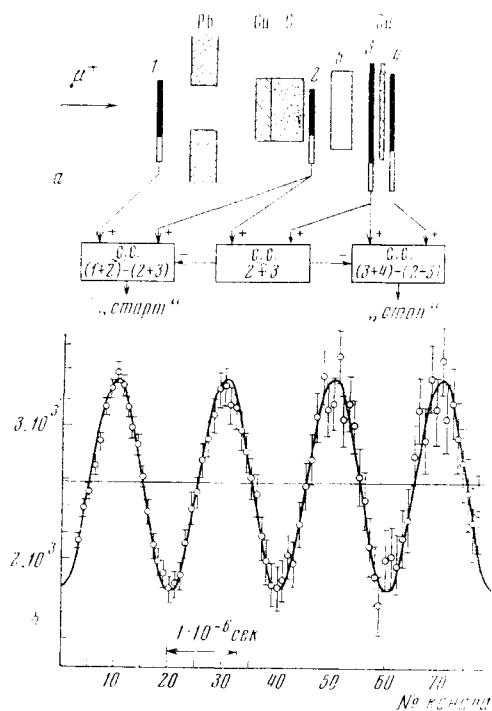


Рис. 11. а — Типовая схема установки для измерения коэффициента асимметрии в угловом распределении позитронов  $\mu e$ -распада (1, 2, 3, 4 — сцинтилляционные счетчики, 5 — мишень, С. С. — схемы совпадений). б — Прецессионная кривая в бромоформе ( $\text{CHBr}_3$ ). Числа отсчетов в каналах исправлены на фон и экспоненциальный распад  $\mu^+$ -мезона

## 2. Физико-химические основы взаимодействий мюония

### a. Кинетическая схема. Расчет констант скорости химических реакций мюония

В большинстве случаев изложенная картина поведения мюония ( $M\mu$ ) осложняется вступлением последнего как водородоподобного атома в химические реакции с молекулами среды с образованием достаточно прочных химических связей аналогично атомарному водороду. Реакции последнего ввиду их широкой распространенности подробно исследовались методами химической кинетики в течение нескольких десятилетий (см., например, фундаментальные монографии<sup>85, 86</sup>).

Вступление мюония в состав молекулы после протекания химической реакции принципиальным образом меняет факторы его деполяризации в среде<sup>87, 88</sup>. При типичной для атомарного водорода реакции с насыщенным ковалентным соединением (например,  $C_8H_{18} + H \rightarrow H_2 + C_8H_{17}$ ; точкой обозначен неспаренный электрон радикального продукта) атом H оказывается в составе молекулы с замкнутой диамагнитной оболочкой, где спины электронов попарно скомпенсированы. Аналогичная реакция с участием мюония приводит к тем же следствиям. Таким образом, магнитное поле, создаваемое электронами в точке нахождения  $\mu^+$ -мезона в молекуле, равно нулю. В этих условиях связь магнитных моментов мезона и электрона отсутствует, и деполяризация по указанному выше процессу не имеет места. Возможно, однако, взаимодействие с магнитными моментами соседних ядер молекулы, если, конечно, последние не являются четно-четными. В реальных условиях учет вращательных состояний молекул, в особенности для газов и жидкостей, приводит к практически пренебрежимому вкладу факторов деполяризации при образовании диамагнитной электронной оболочки; для твердых тел данный механизм деполяризации может играть заметную роль лишь при  $r \leq 1 \text{ \AA}$ .

Существенно, что ларморова прецессия для мюония в составе молекулы будет происходить с частотой, отвечающей свободному  $\mu^+$ -мезону. Действительно, отсутствие магнитных взаимодействий между мезоном и электронами диамагнитной оболочки молекулы соответствует независимому взаимодействию магнитного момента  $\mu^+$ -мезона с внешним полем. Это обстоятельство разъясняет кажущиеся противоречия ранних экспериментальных исследований, когда поиски прецессии триплетного мюония были безуспешны, но наблюдалась прецессия спина  $\mu^+$ -мезона<sup>89, 90</sup>.

Таким образом, вступление мюония в состав диамагнитной молекулы приводит к «замораживанию» процессов деполяризации на уровне, зависящем от скорости реакции мюония со средой. При достаточно малом характерном времени химической реакции ( $\tau$ ) в процесс вовлекается и пара-состояние мюония ( $M\mu^S$ ), что при  $\tau \ll 1/\omega_0$  предотвращает деполяризацию; при этом прецессия на частоте свободного  $\mu^+$ -мезона — мезонная компонента — имеет максимальную амплитуду. С ростом значения  $\tau$  возможна частичная или полная деполяризация  $M\mu^S$ ; вероятность реакции триплетного мюония ( $M\mu^T$ ) и сохранившего поляризацию  $M\mu^S$  отвечает наблюдению мезонной прецессии с амплитудой, зависящей от величины  $\tau$ . Наконец, при больших значениях  $\tau$  (например,  $\tau > \tau_{\mu^+}$ ) отсутствие химических взаимодействий допускает возможность наблюдения прецессии с частотой триплетного мюония (мюониевая компонента). Следовательно, качественное рассмотрение дает связь скорости химической реакции мюония и экспериментально определяемой поляризации на соответствующей (мезонной или мюониевой) частоте. Отметим, что в отсутствие электронов проводимости конверсионный обмен значительно по-

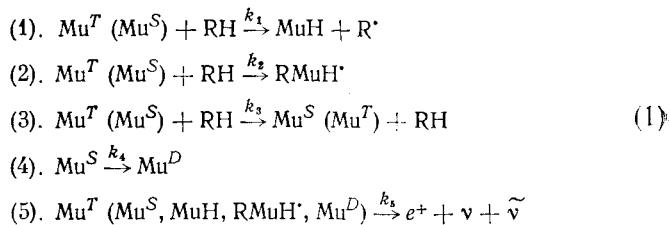
давлен, поскольку требует затрат энергии масштаба, по-видимому, энергии триплетного возбуждения молекул, и для ковалентных соединений скорость такого обмена не превышает скорости распада  $\mu$ -мезона.

Сформулируем особенности, присущие мюониевому методу исследования химических процессов. Во-первых, одним из характерных условий, связанных с методической спецификой эксперимента, является наличие во всем объеме изучаемого вещества лишь единичных атомов мюония. Таким образом, исследование кинетики реакций происходит в начальной стадии, когда отсутствуют осложнения, связанные с образованием и накоплением в объеме вторичных продуктов реакции. Во-вторых, использование в качестве независимых эталонов времени ядерно-физических констант позволяет определять значения абсолютных констант скорости большого круга быстрых реакций. В-третьих, наблюдение за поведением спина и магнитного момента  $\mu^+$ -мезона дает возможность изучения факторов, определяющих спиновые взаимодействия, в кинетике процесса или в стационарных условиях, что является одной из уникальных особенностей метода. В-четвертых, типичная независимость методики регистрации от внешних параметров опыта существенно увеличивает возможности исследований; в частности, появляется универсальность использования метода в различных агрегатных состояниях вещества.

С точки зрения методических особенностей эксперимента (наблюдение мезонной и мюониевой частот прецессии во внешнем магнитном поле) целесообразно соответствующим образом сгруппировать получающиеся в результате реакции продукты. Отнесем к первой группе молекулы, в состав которых входит мюоний, с диамагнитной электронной оболочкой; ко второй группе — продукты реакции, обладающие неспаренным электроном (радикалы). В отсутствие влияния магнитных моментов окружающих ядер продукты первой группы наблюдаются на мезонной частоте. Отметим, что при взаимодействии мюония с молекулой, имеющей различные заместители, возможны параллельные каналы, но поскольку молекулярные продукты в смысле экспериментальной методики неразличимы (для определенности, взаимодействие мюония с  $\text{CHCl}_3$  приводит к образованию  $\text{MuH}$  и  $\text{MuCl}$ , причем в обоих случаях прецессия осуществляется на мезонной частоте), определяется вероятность образования суммы молекулярных продуктов. При образовании радикальных продуктов, в состав которых входит мюоний (например, реакция присоединения по кратной связи  $\text{Mu} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{MuC}-\text{CH}_2$ ), сохраняется взаимодействие магнитных моментов  $\mu^+$ -мезона и неспаренного электрона, осложненное изменением средних эффективных расстояний и характером делокализации электрона в молекуле. В этом случае прецессия на мезонной частоте отсутствует, но «скрытая» поляризация может быть определена либо по ее восстановлению в продольных магнитных полях вследствие изменения  $H_0$ , либо по конкуренции различных реакций мюония в гомогенных смесях соединений (метод конкурирующих акцепторов).

Рассмотрим кинетическую схему реакций мюония с веществом<sup>88, 91</sup>. Время между отдельными актами поступления  $\mu^+$ -мезона в объем исследуемого соединения значительно больше времени его жизни. Следовательно, число мезонов в системе равно единице (время между распадом  $\mu^+$ -мезона и поступлением следующей частицы несущественно, поскольку в этом интервале не происходит никаких процессов), и выполняются статистические условия стационарного состояния, когда скорости появления и убыли промежуточных продуктов реакции равны. В общем случае необходим учет следующих конкурирующих процессов: реакций образования молекулярных и радикальных продуктов, реакций конверсионного

спинового обмена с электронами молекул среды, необратимой деполяризации  $\text{Mu}^S$  вследствие «опрокидывания» спинов, процесса распада  $\mu^+$ -мезона. Отметим, что любые химические реакции деполяризованного атома мюония ( $\text{Mu}^D$ ) дают, естественно, продукты с изотропным угловым распределением позитронов распада. Схему взаимодействий мюония с водородсодержащим соединением запишем в виде:



Аппроксимируя среднюю поляризацию  $\text{Mu}^S (1/\omega_0 t \cdot \sin \omega_0 t)$  функцией  $\exp(-\lambda t)$ , находим константу скорости деполяризации  $k_4 = \frac{2}{\pi} \omega_0$ ; константа скорости распада  $k_5 = 1/\tau_{\mu^+}$ . Используя метод стационарных состояний, получаем выражения, связывающие константы скорости реакций (1–5) с экспериментально определяемыми при различных условиях коэффициентами асимметрии  $c'_1, c'_2, c'_3$ :

$$\frac{2k_5 + 2(k_1 + k_2)[\text{RH}]}{k_4} + \frac{1}{1 + \frac{2k_3[\text{RH}]}{(k_1 + k_2)[\text{RH}] + k_5}} = \frac{c'_1}{fc - c'_1} \tag{2}$$

$$\frac{k_1[\text{RH}]}{k_2[\text{RH}] + k_5 + \frac{k_4}{2 + \frac{(k_1 + k_2)[\text{RH}] + 2k_3[\text{RH}] + k_5}{k_2[\text{RH}] + k_5}}} = \frac{c'_2}{fc - c'_2} \tag{3}$$

$$\frac{k_2[\text{RH}]}{k_1[\text{RH}] + k_5 + \frac{k_4}{2 + \frac{(k_1 + k_2)[\text{RH}] + 2k_3[\text{RH}] + k_5}{k_1[\text{RH}] + k_5}}} = \frac{c'_3}{fc - c'_3} \tag{4}$$

где  $f$  — степень поляризации исходного пучка  $\mu^+$ -мезонов, зависящая от кинематических условий формирования мезонного пучка на ускорителях. Формула (2) соответствует случаю, когда деполяризация  $\mu^+$ -мезона обусловлена лишь реакцией (4), и характеризует суммарную реакционную способность соединения по всем каналам взаимодействия. Формулы (3) и (4) применимы для экспериментов, проводимых методом пропцессии в поперечных магнитных полях, и описывают мезонную и мюониевую компоненту, соответственно. Отметим, что при скоростях реакций, соизмеримых с  $\omega_0$ , неточность использованного приближения для средней поляризации  $\text{Mu}^S$  ограничивает применимость формул. В этом случае необходим учет осцилляционного характера деполяризации  $\text{Mu}^S$  при пре-небрежении вследствие малости вкладом реакций (3) и (5)<sup>92</sup>.

Статистическая точность определения абсолютных констант скорости реакций мюония зависит от величины и точности определения коэффициента асимметрии (поляризации). При существующих экспериментальных возможностях точность в определении константы скорости реакции для индивидуального соединения достигает в благоприятных случаях

10—20%. Метод конкурирующих акцепторов при правильном выборе второго компонента раствора позволяет получить максимальную точность во всех необходимых случаях; кроме того, этот метод дает возможность по результатам измерений, проводимых на мезонной частоте, выявлять процессы образования радикальных продуктов.

### б. Экспериментальные данные для ряда соединений

Рассмотрим на конкретном примере<sup>92, 93</sup> определение абсолютных констант скорости реакций мюония методом конкурирующих акцепторов. При наблюдении прецессии в поперечном магнитном поле на мезонной частоте измерялись коэффициенты асимметрии для индивидуальных веществ, приведенных в табл. 2, и их бинарных растворов. Часть полученных данных по зависимости коэффициента асимметрии от концентрации вещества в растворе показана на рис. 12. Отметим, что для гетерогенных смесей, где конкуренция параллельных реакций значительно подавлена, или при отсутствии химических взаимодействий зависимость коэффициента асимметрии от концентрации компонентов смеси должна иметь линейный характер, тогда как для конкурирующих акцепторов вид аналогичной зависимости определяется соотношением суммарных (по каналам образования как молекулярных, так и радикальных продуктов) реакционных способностей соединений. Характерна в этом смысле кривая для  $C_6H_6$ — $CHBr_3$  (рис. 12, а).

Существенно важен ход кривой для смеси  $C_6H_6$ — $CH_3OH$  (рис. 12, б) — несмотря на меньший коэффициент асимметрии на мезонной частоте для бензола, суммарный расход мюония на взаимодействие с  $C_6H_6$  выше, чем для  $CH_3OH$ , что приводит к отклонению кривой зависимости коэффициента асимметрии от концентрации в сторону меньших значений. Последнее указывает на преобладание «скрытой» поляризации, обусловленной радикальным каналом реакции мюония с бензолом с образованием  $C_6H_6Mu^+$ .

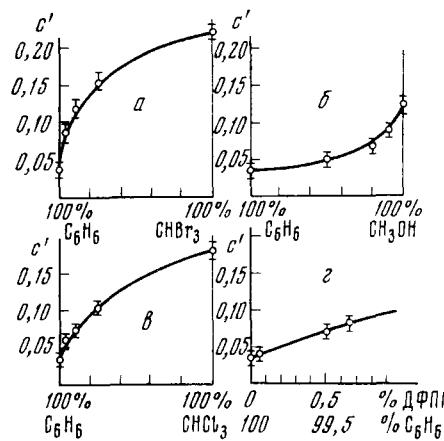


Рис. 12. Зависимость коэффициентов асимметрии на мезонной частоте от концентрации компонентов раствора (в мол. %). а —  $C_6H_6$ — $CHBr_3$ ; б —  $C_6H_6$ — $CH_3OH$ ; в —  $C_6H_6$ — $CHCl_3$ ; г —  $C_6H_6$ — $D\Phi PG$

ТАБЛИЦА 2

Константы скорости реакций мюония

Соединение	Формула	$k_1$	$k_2$
Циклогексан	$C_6H_{12}$	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^9$	—
Метанол	$CH_3OH$	$(5,6 \pm 1,1) \cdot 10^8$	—
Октан	$C_8H_{18}$	$(2,9 \pm 0,4) \cdot 10^9$	—
Хлороформ	$CHCl_3$	$(4,2 \pm 1,4) \cdot 10^9$	—
Бензол	$C_6H_6$	$(3,0 \pm 1,1) \cdot 10^8$	$(3,1 \pm 0,4) \cdot 10^9$
Бромоформ	$CHBr_3$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$	—
Дифенилпикрилгидразил ( $D\Phi PG$ )		$(7,6 \pm 2,2) \cdot 10^{10}$	

Количественный расчет для системы веществ в целом дал значения констант скорости реакций (в л/моль·сек), приведенные в табл. 2. По этим данным возможен расчет констант скорости соответствующих реакций атомарного водорода, если известны энергии активации процессов (см. ниже).

### в. Газофазные реакции мюония

Исследование реакций мюония в газовой фазе представляет значительный интерес, поскольку допускает непосредственное сопоставление с газовой кинетикой атомарного водорода. Наличие инертного наполнителя, необходимого для торможения  $\mu^+$ -мезонов, позволяет использовать малые концентрации исследуемого вещества, т. е. существенно уменьшать скорость реакции и изучать обычные кинетические кривые убыли мюония во времени при данной концентрации акцептора. Расчет констант скорости реакций в этом случае тривиален — характерное время деполяризации (эквивалентной уменьшению концентрации мюония) есть время химической реакции, обратно пропорциональное скорости реакции ( $V$ ) с акцептором концентрации  $[Ac]$ :

$$\tau = \frac{1}{V} = \frac{1}{k [Ac]} \quad (5)$$

Проводимые ниже расчеты основаны на экспериментальных данных Хьюза и др.<sup>94, 95</sup>. В качестве инертного наполнителя применяли тщательно очищенный аргон под давлением  $\sim 50$  атм, к которому добавляли малые примеси исследуемых соединений ( $NO$ ,  $O_2$ ,  $NO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  и т. д.). Для примера на рис. 13 приведены зависимости фактора деполяризации мюония от времени при различных концентрациях этилена при комнатной температуре. Явствующая из рис. 13 (сравнение кривых 1 и 2) линейная зависимость скорости деполяризации от концентрации  $C_2H_4$  свидетельствует о том, что лимитирующей скорость процесса стадий является реакция образования радикала  $C_2H_4\mu^+$ , в котором деполяризация  $\mu^+$ -мезона происходит за счет обменных взаимодействий неспаренного электрона.

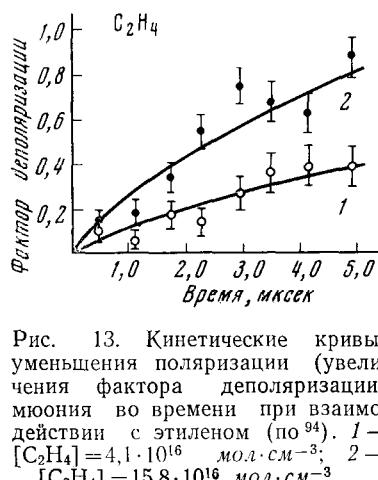


Рис. 13. Кинетические кривые уменьшения поляризации (увеличения фактора деполяризации) мюония во времени при взаимодействии с этиленом (по <sup>94</sup>). 1 —  $[C_2H_4] = 4,1 \cdot 10^{16}$  мол. см<sup>-3</sup>; 2 —  $[C_2H_4] = 15,8 \cdot 10^{16}$  мол. см<sup>-3</sup>

Стандартная кинетическая обработка данных рис. 13 приводит к значениям характерного времени уменьшения поляризации (в  $e$  раз) мюония  $\tau = (8,4 \pm 2,2) \cdot 10^{-6}$  сек. (кривая 1) и  $\tau = (2,75 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$  сек. (кривая 2). Соответственно, константы скорости реакции  $k = (1,75 \pm 0,45) \cdot 10^9$  л/моль · сек и  $k = (1,4 \pm 0,4) \cdot 10^9$  л/моль · сек согласуются в пределах экспериментальных ошибок. Объединяя данные, имеем:

$$K(Mu + C_2H_4) = (1,6 \pm 0,3) \cdot 10^9 \text{ л/моль · сек}$$

Перерасчет к аналогичной реакции атомарного водорода (по теории соударений соотношение констант  $\sim 3$ ; ввиду малости энергий активации реакций  $H$  и  $Mu$  с  $C_2H_4$  учет их различия не является необходимым) дает значение

$$k(H + C_2H_4) = (5,3 \pm 1,0) \cdot 10^8 \text{ л/моль · сек},$$

что хорошо согласуется с данными работ<sup>96, 97</sup> по кинетике газофазной реакции  $H$  с  $C_2H_4$  при  $18^\circ$ , в которых получены величины

$$K(H + C_2H_4) = (5,1 \div 7,5) \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

Эксперименты в продольных магнитных полях<sup>95</sup> показали, что напряженность критического магнитного поля для  $NO$  и  $O_2$  согласуется со значением  $H_0$  для свободного атома мюония, подтверждая тем самым предположение о преимущественной роли конверсионных процессов при взаимодействиях с данными соединениями. В тоже время для  $C_2H_4$  величина критического поля существенно меньше ( $\sim 100$  Гц), что свидетельствует об увеличении эффективного расстояния между мезоном и неспаренным электроном в результате образования этильного радикала  $C_2H_4Mu^+$ .

#### г. Температурные зависимости скорости реакций мюония

Энергия активации процесса является одним из важнейших критериев реакционной способности соединений. Определив описанными выше методами константы скорости реакций при различных температурах, можно получить с достаточной статистической точностью (зависящей, в частности, от ширины температурного интервала) основные параметры химических реакций мюония — предэкспоненциальный множитель, стерический фактор и энергию активации.

Подобные измерения были выполнены<sup>98</sup> для веществ, приведенных в табл. 3.

Особое внимание было удалено точке фазового перехода. Для органических соединений непрерывный ход коэффициента асимметрии при изменении агрегатного состояния позволил определить энергию активации соответствующих реакций мюония. Характерно, что для исследованных соединений энергии активации малы и не превышают 1,5 ккал/моль.

Необходимо, по-видимому, учитывать возможное уменьшение энергии активации реакций замещения для атомов меньшей массы<sup>99</sup>.

Для фазового перехода вода — лед (рис. 14) вызывает интерес скачкообразный характер изменения коэффициента асимметрии, отвечающий уменьшению константы скорости процесса на два порядка. Интерпретацию данного эффекта следует связать с наличием водородных связей в кристаллической структуре льда<sup>100</sup>. При понижении температуры в процессе кристаллизации льда происходит образование координационно-замкнутой системы водородных связей, следствием которого является резкое уменьшение скорости исследуемого процесса при переходе

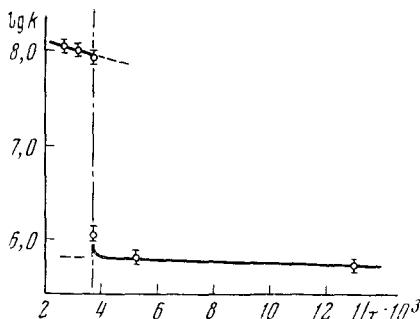


Рис. 14. Температурная зависимость константы скорости взаимодействия мюония с  $H_2O$ ; штрих-пунктирной линией показана температура фазового перехода вода — лед

к кристаллической структуре. В этом случае свободный атом мюония в идеальной решетке льда, ввиду невозможности стабилизации присоединением по водородным связям, мигрирует в кристалле. Очевидным выводом является возможность идентификации мюония во льду, что и было продемонстрировано в работе<sup>101</sup>. Отсутствие (в пределах экспериментальных ошибок) активационного барьера при взаимодействии мюония с водой и льдом также соответствует специальному характеру процесса присоединения по водородной связи.

Представляет интерес вопрос о туннельном, подбарьерном взаимодействии мюония. Оценки, выполненные на основании работ<sup>33, 34</sup>, показывают, что температурная граница, при которой скорости активационного и туннельного процессов становятся соизмеримыми, может достигать для мюония  $30 \div 70^\circ\text{K}$  (при  $E = 1000 \div 2000 \text{ кал/моль}$  и эффективной полуширине активационного барьера  $2 \div 3 \text{ \AA}$ ). Сопоставление аналогичных данных для позитрония, мюония и атомарного водорода позволит, по-видимому, решить эту теоретически важную проблему.

### 3. Реакции мюония с непредельными соединениями

#### а. Соотношение скоростей реакций образования молекулярных и радикальных продуктов

Взаимодействия мюония, как и атомарного водорода, с ароматическими и другими непредельными соединениями могут протекать, как указывалось, по параллельным каналам — реакция замещения с отрывом атома и образованием диамагнитной молекулы, включающей мюоний, и реакция присоединения по кратной связи с образованием радикала. Влияние функциональных групп и заместителей в молекуле, роль факторов сопряжения различных типов связи выявляется при исследовании закономерностей изменения констант скорости реакций при логически последовательном изменении структуры молекулы.

Рассмотрим, например, результаты<sup>92</sup> для двух гомологических рядов — при последовательном метилировании бензольного кольца и при последовательном введении метильных групп в боковую цепь. В первом случае (рис. 15, а) происходит относительно слабый рост поляризации

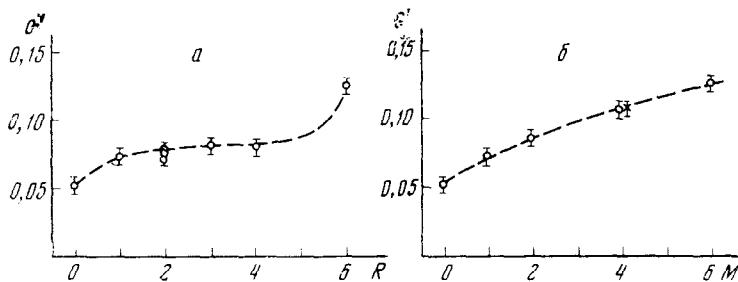


Рис. 15. Зависимость коэффициента асимметрии от: а — числа метильных групп ( $R$ ) в бензольном кольце; б — числа углеродных атомов ( $M$ ) в боковой цепи *n*-алкилбензолов;  $X = C_6H_5CH(C_2H_5)C_3H_7$

вплоть до введения четырех метильных групп (дурол — тетраметилбензол) и далее увеличение коэффициента асимметрии для гексаметилбензола, связанное с экранированием кольца группами  $CH_3$ . Эти данные свидетельствуют о преобладании реакции присоединения мюония по кратной связи даже в условиях частичного экранирования бензольного кольца.

Существенно, что для гексаметилбензола поляризация все же заметно меньше, чем для насыщенных соединений (октан, циклогексан). Можно предполагать, что это различие обусловлено атакой мюония в плоскость бензольного кольца с образованием  $\pi$ -комплекса. Количественный расчет дает значения констант скорости реакций ( $л/моль \cdot сек$ ), приведенные в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Соотношение констант скорости реакций мюония  
с метил-замещенными (в кольце) производными бензола

Соединение	$k_2/k_1$	$k_1 \times 10^{-9}$	$k_2 \times 10^{-9}$
$C_6H_6$	$10,5 \pm 4,2$	$0,30 \pm 0,11$	$3,1 \pm 0,4$
$C_6H_5CH_3$	$3,3 \pm 1,0$	$0,77 \pm 0,20$	$2,5 \pm 0,7$
$C_6H_4(CH_3)_2$	$2,7 \pm 0,8$	$0,82 \pm 0,23$	$2,5 \pm 0,8$
$C_6H_3(CH_3)_3$	$2,3 \pm 0,6$	$1,03 \pm 0,22$	$2,4 \pm 0,7$
$C_6H_2(CH_3)_4$	$2,2 \pm 0,6$	$1,08 \pm 0,24$	$2,3 \pm 0,7$
$C_6(CH_3)_6$	$0,84 \pm 0,26$	$1,85 \pm 0,34$	$1,5 \pm 0,5$

Отметим, что суммарные константы скорости реакций в данном ряду остаются практически постоянными, но происходит перераспределение реакционной способности молекулы по параллельным каналам взаимодействия.

Другой характер носят аналогичные зависимости для нормальных (неразветвленных) алкилбензолов — рис. 15, б, табл. 5. С ростом длины боковой цепи происходит монотонное увеличение коэффициента асимметрии и эквивалентный рост константы скорости образования молекулярных продуктов. Такое изменение соответствует отсутствию перераспределения параллельных каналов взаимодействия. Данный результат имеет весьма общее значение, поскольку свидетельствует о независимости взаимодействий мюония с ароматическим кольцом и боковой цепью при достаточной (более двух углеродных атомов) длине цепи. Представление, что в ряде случаев взаимодействие происходит не с молекулой как целым образованием, а с отдельными фрагментами, подтверждается экспериментом с 3-фенилгексаном, для которого константы скорости реакций совпадают с аналогичными значениями для *n*-бутилбензола (табл. 5).

Ряд других результатов, подтверждающих перспективность использования данного метода исследования для изучения связи реакционной способности молекулы и ее химического строения, приведена в работах 92, 93, 102.

#### б. Восстановление поляризации в продольных магнитных полях

Влияние внешних магнитных полей на поляризацию  $\mu$ -распада при взаимодействии мюония с непредельными соединениями показало<sup>103, 104, 105</sup> наличие, как правило, двух компонент поляризации. Первая компонента, не зависящая от напряженности поперечного магнитного поля, обусловлена протеканием реакции замещения с образованием димагнитных молекулярных продуктов, содержащих мюоний. Вторая компонента зависит от величины продольного магнитного поля; однако как начальное (при  $H \sim 0$ ) значение поляризации, так и величина критического магнитного поля не соответствуют предположению о простом эффекте Пашен — Бака, связанном с предотвращением деполяризации за счет разрыва связи магнитных моментов  $\mu^+$ -мезона и электрона в свободном (изолированном) атоме мюония.

В данных случаях при реакции присоединения мюония по кратной связи с образованием радикала с неспаренным электроном осуществляется сложная система спиновых взаимодействий магнитных моментов

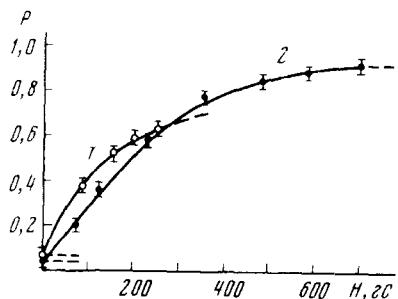


Рис. 16. Зависимость поляризации от напряженности продольного магнитного поля. Нижние пунктирные линии соответствуют поляризации в поперечном магнитном поле: 1 — бензол, 2 — нафталин

зации в кристаллических образцах бензола  $C_6H_6$  ( $-196^\circ$ ) и нафталина  $C_{10}H_8$  ( $30^\circ$ ). Смысл использования твердой фазы состоит в том, что вращение молекул за время наблюдения может приводить к усреднению взаимодействия магнитных моментов<sup>87</sup>. Естественно, если момент инерции молекулы достаточно велик, вращением за времена порядка времени жизни  $\mu^+$ -мезна можно пренебречь. Как видно из рис. 16, восстановление поляризации происходит по кривым с различными параметрами, причем отличаются как асимптотические пределы, к которым стремится поляризация с ростом поля, так и критические магнитные поля. Используя значение суммарной реакционной способности для бензола, полученное методом конкурирующих акцепторов, находим, что при  $-196^\circ P = 0,79 \pm 0,03$  в удовлетворительном согласии с асимптотическим пределом (рис. 16). Оценки по разнице реакционных способностей бензола и нафталина к реакциям присоединения по кратной связи<sup>88, 106</sup> показывают, что для  $C_{10}H_8$  асимптота поляризации в пределах точности измерений должна равняться единице, что соответствует экспериментальным данным.

Разница в напряженности критического магнитного поля ( $86 \pm 6$  Гц для  $C_6H_6$  и  $168 \pm 11$  Гц для  $C_{10}H_8$ ) качественно согласуется с представлением о влиянии четвертичных атомов углерода на распределение плотности вероятности неспаренного электрона в радикале  $C_{10}H_8Mu^+$ . Количественный анализ данных результатов требует проведения детальных квантовохимических расчетов. Приняв весьма грубое приближение, что характер взаимодействия магнитных моментов  $\mu^+$ -мезона и электрона в радикале остается таким же, как и в атоме мюония, и зависит лишь от среднего эффективного расстояния ( $r_{\text{эфф}}$ ), получаем для  $C_6H_6$   $r_{\text{эфф}} = 1,40 \pm 0,03$  Å и для  $C_{10}H_8$   $r_{\text{эфф}} = 1,12 \pm 0,02$  Å. Не проводя конкретной физической интерпретации этих значений, укажем лишь на высокую экспериментальную (но не расчетную) точность определения  $r_{\text{эфф}}$ .

#### 4. Другие типы взаимодействий мюония

Свободный атом мюония, как и атомарный водород, может также вступать в окислительно-восстановительные реакции с ионами переменной валентности с передачей электрона (например,  $Mu + Fe^{3+} \rightarrow \mu^+ + Fe^{2+}$ ). Эти реакции, однако, для мюония менее специфичны, поскольку, во-пер-

вых, сохраняется неопределенность дальнейшего поведения мезона (или системы, в которую он входит); во-вторых, существенное значение приобретает взаимодействие с неизбежно присутствующим растворителем; в-третьих, для парамагнетиков резко возрастает роль конверсионного обмена.

Некоторые эксперименты, выполненные с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ <sup>93</sup> показали, что точность определения констант скорости реакций мюония в данных случаях невысока, наблюдается лишь качественное согласие с аналогичными реакциями атомарного водорода, исследованными в радиационной химии водных растворов<sup>107</sup>. Изучение окислительно-восстановительных реакций с ионами в растворе наиболее перспективно по взаимодействиям позитрония, поскольку для последнего специфична связь времени жизни с изменением электронного состояния.

Конверсионный обмен наиболее существен для соединений с неспаренными электронами ( $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  и т. д.). Несмотря на высокие скорости химических реакций с данными соединениями, конверсионный обмен в них преобладает, и сечения процессов близки к газокинетическим факторам соударений<sup>94</sup>.

Интересные возможности появляются при исследовании диамагнитных молекул, в состав которых входит мюоний, в условиях, когда осуществляется связь магнитных моментов  $\mu^+$ -мезона и соседнего ядра. Прецессия в магнитном поле, недостаточном для разрыва связи магнитных моментов мезона и ядра, должна определяться суммарным магнитным моментом и спином системы. В частности, при выполнении определенных условий для состояний молекулы  $\text{MnH}$  вследствие векторного сложения магнитных моментов и спинов протона и мезона частота прецессии в поперечном поле должна составлять 0,343, а коэффициент асимметрии  $1/2$  от соответствующих значений для прецессии  $\mu^+$ -мезона в составе молекулы. Здесь заложен один из возможных путей идентификации индивидуальных продуктов<sup>91</sup>, образующихся при реакциях мюония с веществом.

ТАБЛИЦА 5

## Соотношение констант скорости реакций мюония с алкилбензолами

Соединение	$(k_1 + k_2) \times 10^{-9}$	$k_2/k_1$	$k_1 \times 10^{-9}$
$\text{C}_6\text{H}_6$	$3,4 \pm 0,3$	$10,5 \pm 4,2$	$0,30 \pm 0,41$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$3,3 \pm 0,4$	$3,3 \pm 1,0$	$0,77 \pm 0,20$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	$3,6 \pm 0,8$	$2,4 \pm 0,8$	$1,05 \pm 0,30$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_9$	$4,3 \pm 0,9$	$1,4 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,6$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_{13}$	$5,7 \pm 1,0$	$0,78 \pm 0,22$	$3,2 \pm 0,7$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_3\text{H}_7$	$4,3 \pm 0,9$	$1,4 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,6$

Из числа других аспектов применения  $\mu^+$ -мезона и мюония отметим исследование их взаимодействий с кристаллической решеткой, представляющее интерес для физики твердого тела и полупроводников. Наблюдаемый для ряда веществ ( $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{LiH}$  и др.<sup>90, 108</sup>) эффект медленной (масштаба нескольких микросекунд) делокализации в течение времени наблюдения является существенным для изучения спин-решеточной релаксации поляризованного иона, исследования структуры кристаллов, а также роли локальных магнитных полей. В полупроводниковых материалах<sup>109, 110</sup> введение легирующих добавок, а также изменение температуры выявило полный спектр изменения поляризации в зависимости от кон-

центрации посителей заряда в образцах. Идентификация прецессии тройного мюония в монокристаллах германия при  $77^{\circ}\text{K}$ <sup>110</sup> продемонстрировала малый вклад процессов обменного взаимодействия с электронами среди в данных условиях. Для монокристаллов ряда щелочно-галоидных соединений<sup>111, 112</sup> показана роль возможных конверсионных обменов с анионами решетки. Исследование влияния дефектов кристаллической структуры показало, что последние ощущимы, но не меняют общего характера наблюдаемых явлений.

#### IV. МЕЗОАТОМЫ

Ряд весьма интересных эффектов наблюдается при изучении влияния химического строения на атомный захват  $\mu^-$ - и  $\pi^-$ -мезонов в различных веществах.

Замедляясь в среде, отрицательно заряженные мезоны в конечном счете захватываются на атомные орбиты, образуя мезоатомы, где играют роль «тяжелых электронов». Первоначально захват происходит обычно на орбиты с большими квантовыми числами ( $n=10 \div 15$ ), затем в ряде каскадных переходов с испусканием мезорентгеновского излучения мезон достигает основного энергетического состояния на внутренней  $K(1s)$ -оболочке данного атома. Как указывалось, радиусы мезоатомной орбиты близки к ядерным размерам, и атом, например, мезоводорода ведет себя как единная электронейтральная частица. Он может сближаться с различными ядрами и взаимодействовать с ними, не испытывая помех, обычно обусловленных электростатическим отталкиванием ядра и протона. В частности, мезоводород может служить как бы катализатором холодного, мезоядерного синтеза гелия из водорода<sup>113</sup>.

При захвате  $\mu^-$ -мезона возникает как характеристический спектр мезорентгеновского излучения, так и изменение времени жизни  $\mu^-$ -мезона, находящегося на  $1s$ -оболочке, что является функцией атомного номера  $z$  ядра. Исследуя эти факторы в различных соединениях, можно установить вероятность атомных захватов  $\mu^-$ -мезонов отдельными компонентами. Теоретические предположения об аддитивности захвата в многокомпонентной системе дают выражение ( $z$  — закон Ферми — Теллера):

$$W_i = \frac{n_i z_i}{\sum n_i z_i}$$

где  $W$  — вероятность захвата  $\mu^-$ -мезона,  $n$  — концентрация атомов  $i$ -компоненты,  $z$  — атомный номер. Многочисленные эксперименты показали, что это соотношение является не правилом, а редким исключением — оно хорошо выполняется лишь для сплавов металлов.

Подробное исследование<sup>114</sup> вероятностей атомного захвата  $\mu^-$ -мезонов в ряде окислов ( $z=4 \div 82$ ) привело к выводу о периодичности отношения вероятностей захвата на ядро элемента  $[W(z)]_{\mu}$  и кислорода  $[W(0)]_{\mu}$ . Полученная экспериментальная зависимость  $[W(z)/W(0)]_{\mu} = f(z)$  приведена на рис. 17.

Такая периодичность кажется совершенно неожиданной, если оперировать представлениями о захвате мезонов сразу на атомные орбиты. Однако она находит удовлетворительное объяснение в рамках «модели больших мезомолекул»<sup>115</sup>. Согласно этой модели, захват мезонов происходит сначала на обобщенные мезомолекулярные уровни, квантовые числа которых столь велики, что отвечают обычным атомным размерам ( $\sim 10^{-8} \text{ см}$ ), несмотря на уменьшение линейных масштабов мезоатомов в 200 раз по сравнению с обычными. Таким образом,  $\mu^-$ -мезон оказы-

вается в несимметричной сдвоенной потенциальной яме (рис. 18). Вероятность попадания мезона на нижние уровни одного или другого атома при каскадных переходах в область, где мезоуровни двух атомов разделяются, зависит от свойств электронных оболочек их обоих. Ясно, что периодичность строения наружных оболочек одного из атомов при неизменности другого (в данном случае для окислов — кислорода) может привести к появлению периодического изменения отношения вероятностей  $[W(z)/W(0)]_\mu$ .

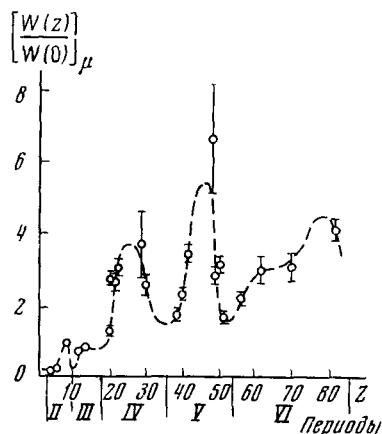


Рис. 17. Отношение вероятностей атомного захвата  $\mu^-$ -мезонов в окислах.  $W(z)$  и  $W(0)$  — вероятности захвата мезона на одно ядро  $z$  и одно ядро кислорода, соответственно

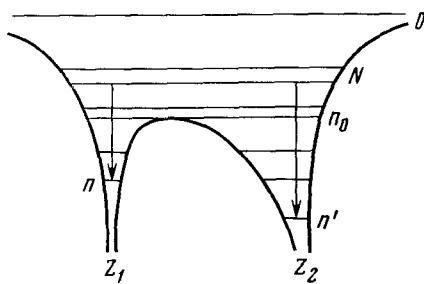
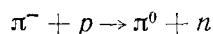


Рис. 18. Схема мезонных уровней в несимметричной двухатомной молекуле  $z_1z_2$ . Уровни, расположенные выше  $n_0$ , являются обобщенными — мезомолекулярными; ниже находятся мезоатомные уровни  $z_1$  и  $z_2$

Отношения вероятностей захвата  $\mu^-$ -мезонов на атомные орбиты эквивалентны отношению эффективных размеров атомов в сложных соединениях. Таким образом, появляется возможность исследования распределения электронной плотности в молекулах, количественного экспериментального определения степени ионности (ковалентности) химических связей для многоатомных соединений.

Модель больших мезомолекул была применена и к закономерностям захвата медленных  $\pi^-$ -мезонов в смесях и химических соединениях с участием водорода. В водороде такой захват сопровождается реакцией перезарядки:



(частично захват протекает по механизму  $\pi^- + p \rightarrow \gamma + n$ ), и образующийся медленный  $\pi^0$ -мезон за  $\sim 10^{-16}$  сек. распадается на 2  $\gamma$ -кванта, разлетающихся под углом  $180^\circ$ . При захвате  $\pi^-$ -мезонов в сложных ядрах перезарядка, равно как и второй указанный выше процесс, отсутствует; в данном случае захват  $\pi^-$ -мезонов сопровождается вылетом многих нуклонов («звезда»). Поэтому определение выхода  $\pi^0$ -мезонов, например, по регистрации совпадений от 2  $\gamma$ -квантов служит надежным критерием установления доли  $\pi^-$ -мезонов, захваченных в сложных системах атомами водорода.

В серии исследований<sup>116,117,118</sup> было показано, что отношение вероятностей захвата медленных  $\pi^-$ -мезонов протонами и ядрами с зарядом  $Z$  сильно

различается для простых смесей и химических соединений  $Z$  и  $H$ . Если в смесях  $Z_m + (H_2)$ , это отношение составляет  $[W(H)/W(Z)]_{\pi} \approx \frac{2n}{mz}$ , то в бинарных соединениях аналогичного состава отношение уменьшается в  $Z^2$  раз. Например, в смеси газов  $N_2 + 2H_2$  вероятность захвата  $\pi^-$ -мезонов водородом составляет 30%, а в гидразине  $N_2H_4$  эта величина уменьшается почти до 1/200. Еще более интересно то обстоятельство, что  $[W(H)/W(Z)]_{\pi}$  оказалось зависящим от характера химической связи. Так, в этилене  $C_2H_4$  величина  $[W(H)/W(Z)]_{\pi}$  возрастает по сравнению с ацетиленом  $C_2H_2$  не вдвое, а в 2,5 раза. Таким образом, в захвате  $\pi^-$ -мезонов проявляются тонкие различия в связях  $H_2C=CH-H$  и  $HC\equiv C-H$ , которые сказываются, по-видимому, и в некотором превышении энергии связи  $C-H$  в ацетилене по сравнению с этиленом.

Отметим, что описанный метод является чувствительным критерием для установления отличия связанного обменными взаимодействиями (в молекуле) водорода от свободного<sup>119</sup>, весьма полезным при выяснении многих вопросов структурной химии, кинетики и катализа химических реакций. В частности, к таким вопросам могут относиться: кинетика и катализ реакций типа  $Z + H_2 \rightarrow Z_mH_n$ ; природа и кинетика явлений адсорбции, сорбции и хемосорбции; роль кристаллизационной воды в соединениях; структура льда при низких температурах; природа водородной связи.

В качестве иллюстрации можно указать на уменьшение по сравнению с теоретическими значениями вероятности захвата  $\pi^-$ -мезонов водородом в гидридах титана<sup>120</sup>, обусловленное, по-видимому, особенностями связи водорода в соединениях класса псевдогидридов. Хотя характер связи водорода с металлом в подобных соединениях окончательно не выяснен, имеются предположения, что в псевдогидридах водород частично связан химическими взаимодействиями, а частично ионизирован и существует в виде протонного газа<sup>121</sup>. Поскольку в захвате  $\pi^-$ -мезонов участвует только химически связанный водород, естественно ожидать уменьшения вероятности его захвата в псевдогидридах по сравнению с обычными водородсодержащими соединениями. Таким образом, полученный результат подтверждает указанную гипотезу; возможна также оценка доли протонированного водорода в псевдогидридах.

Появляются эксперименты, посвященные проблеме пространственной и временной делокализации (теоретическое рассмотрение этой задачи проведено в работе<sup>122</sup>)  $\pi^-$ -мезонов по системам нескольких тождественных групп  $ZH$  в симметричных соединениях типа  $R(ZH)_q$ <sup>120</sup>, а также вопросам определения степени ионности связей  $O-H$  в различных кислородсодержащих кислотах. Ряд интересных данных по соотношению интенсивностей линий  $\pi^-$ -мезорентгеновского излучения при изменении химического строения получен в работе<sup>123</sup>.

В настоящее время еще очень далеки от завершения как разработка теоретических представлений, так и развитие техники мезохимического эксперимента. Тем не менее, сопоставление определенных в опыте вероятностей захвата мезонов с теоретическими оценками позволяет уже сейчас получать весьма интересные данные. До сих пор эксперименты с  $\mu^-$  и  $\pi^-$ -мезоатомами сводились, как правило, к изучению влияния известных свойств различных соединений на характеристики захвата. Теперь перед ядерной химией возникает обратная задача — использовать свойства мезоатомных систем для получения ранее неизвестных характеристик химических связей, т. е. задача создания мезохимических методов исследования.



Рассмотренные возможности исследований с помощью элементарных частиц образуют в целом оригинальный комплекс ядерно-физических методов, перспективных для решения ряда физико-химических проблем. Основная цель данного обзора состояла в том, чтобы обозначить круг вопросов, где эти методы позволяют получить информацию, представляющую интерес для химических исследований. Несомненно, что дальнейшее расширение работ в данном направлении выявит и другие важные аспекты применения химии новых атомов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Гольданский. Физическая химия позитрона и позитрония, «Наука», М., 1968; *Atomic Energy, Review*, **6**, 3 (1968).
2. J. Green, J. Lee, *Positronium Chemistry*, Academic Press, N.-Y.—London, 1964.
3. *Positron Annihilation, Proceedings of the Conference Held at Wayne State University on July, 27—29, 1965*, Ed. by A. T. Stewart, L. O. Roellig, Academic Press, N.-Y.—London (1967).
4. B. G. Hogg, G. M. Laidlaw, V. I. Goldanskii, V. P. Shantarovich, *Table of Positron Annihilation Data*, *Atomic Energy Review*, **6**, 149 (1968).
5. M. Deutsch, *Progr. Nucl. Phys.*, **3**, 131 (1953).
6. S. de Benedetti and H. C. Corbén, *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **4**, 191 (1954).
7. S. de Benedetti, *Nuovo Cim.*, **4**, Suppl., **3**, 1309 (1956).
8. S. Berkov, F. L. Hereford, *Rev. Mod. Phys.*, **28**, 299 (1956).
9. R. Ferrell, Там же, **28**, 308 (1956).
10. G. M. Lewis, *Atoms*, **7**, 33, 62, 100 (1956).
11. L. Simons, *Handb. Phys.*, **34**, 139 (1958).
12. L. A. Page, *Rev. Mod. Phys.*, **31**, 759 (1959).
13. P. R. Wallace, *Adv. Solid State Phys.*, **10**, 1 (1960).
14. F. F. Нeumann, *Endeavour*, **20**, 225 (1961).
15. J. H. Green, Там же, **25**, 16 (1966).
16. P. A. Fraser, *Adv. Atom. Molec. Phys.*, **4**, 63 (1968).
17. В. Л. Седов, *Усп. физ. наук*, **94**, 417 (1968).
18. V. I. Goldanskii, *Chemical Reactions of Positronium, Ninth Marchion Lecture delivered 3 December 1968, University of Newcastle upon Tyne, England*, 24 pages.
19. Y. Tabata, Y. Ito, K. Oshima, *Molec. a. Liq. Cryst.*, **9**, 417 (1969).
20. C. F. Lebeda, D. M. Schrader, *Phys. Rev.*, **178**, 24 (1969).
21. В. И. Гольданский и Е. П. Прокопьев, *Физ. тверд. тела*, **8**, 515 (1966).
22. А. Д. Цыганов, А. З. Варисов, А. Д. Мокрушин и Е. П. Прокопьев, Там же, **11**, 2079 (1969).
23. В. И. Гольданский, Е. П. Прокопьев и А. Д. Цыганов, *Ж. структ. химии*, **11**, 1123 (1970).
24. D. Herlach, F. Heinrich, *Phys. Letters*, **31** (A), 47 (1970).
25. S. Mohorovicic, *Astron. Nachr.*, **253**, 94 (1934).
26. A. E. Ruark, *Phys. Rev.*, **68**, 278 (1945).
27. Y. McGervay, S. de Benedetti, Там же, **114**, 495 (1959).
28. M. Deutsch, Там же, **82**, 455 (1951); **83**, 866 (1951).
29. M. Deutsch, C. S. Brown, Там же, **85**, 1047 (1952).
30. E. A. Hylleraas, A. Оге, Там же, **71**, 493 (1947).
31. J. A. Wheeler, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **48**, 219 (1946).
32. E. A. Hylleraas, *Phys. Rev.*, **71**, 491 (1947).
33. В. И. Гольданский, *ДАН*, **124**, 1261 (1959).
34. В. И. Гольданский, Там же, **127**, 1037 (1959).
35. В. И. Гольданский, Ф. И. Далидчик, Г. К. Иванов, *Хим. выс. энергий*, **3**, 132 (1969).
36. A. Оге, *Univ. Berg. Arb. Naturwiss. Rekke*, 1949, No. 9.
37. H. S. W. Massey, *Caseous Positronics*, см. <sup>3</sup>, стр. 113.
38. R. E. Bell, R. Graham, *Phys. Rev.*, **90**, 644 (1953).
39. S. J. Tao, J. Bell, J. H. Green, *Proc. Phys. Soc.*, **83**, 453 (1964).
40. W. Brandt, I. Spirn, *Phys. Rev.*, **142**, 231 (1966).
41. R. Paulin, G. Ambrosino, *J. de Phys.*, **29**, 263 (1968).
42. W. Brandt, R. Paulin, *Phys. Rev. Letters*, **21**, 193 (1968).

43. Г. М. Бартенев, А. З. Варисов, В. И. Гольданский, Б. М. Левин, А. Д. Мокрушин, А. Д. Цыганов, Физ. тверд. тела, **11**, 3177 (1969).
44. В. И. Гольданский, Т. А. Солоненко, В. П. Шантарович, ДАН, **151**, 608 (1963).
45. В. И. Гольданский, Б. Г. Егназаров, В. П. Шантарович, В сб. Физика элементарных частиц. Атомиздат, М., 1966, стр. 48—58.
46. В. И. Гольданский, Б. В. Соболев и В. П. Шантарович, ДАН СССР, **194**, 126 (1970).
47. Т. А. Pond, Phys. Rev., **85**, 489 (1952).
48. F. F. Несуманн, R. E. Osmop, J. J. Veit, W. F. Williams, Proc. Phys. Soc., **78**, 1038 (1961).
49. А. Д. Мокрушин и В. И. Гольданский, ЖЭТФ, **53**, 478 (1967).
50. В. И. Гольданский, А. Д. Мокрушин, А. О. Татур, Химия высоких энергий, **3**, 27 (1969).
51. А. Н. Гричин, О. А. Петри, Н. В. Николаева-Федорович, Electrochim. Acta, **8**, 177 (1963).
52. H. A. Schwarz, J. Phys. Chem., **67**, 2827 (1963).
53. J. P. Sweet, J. K. Thomas, J. Phys. Chem., **68**, 1363 (1964).
54. В. И. Гольданский, В. Г. Фирсов и В. П. Шантарович, ДАН, **155**, 636 (1964).
55. В. И. Гольданский, В. П. Шантарович, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 809.
56. A. M. North, The Collision Theory of Chemical Reactions in Liquids, Methuen a. Co.—John Wiley a. Sons, London—N.-Y., 1964.
57. В. П. Шантарович, В. И. Гольданский, Ю. Н. Молин, В. П. Перминов, Г. И. Скубневская, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2188.
58. В. И. Гольданский, Р. И. Зусман, Ю. Н. Молин, В. П. Шантарович, ДАН, **188**, 1079 (1969).
59. V. P. Shantarovich, O. Mogensen, V. I. Goldanskii, Phys. Letters, **31A**, 485 (1970).
60. P. R. Wallace, Phys. Rev., **100**, 738 (1955).
61. W. Brandt, S. Berk, W. Walker, Там же, **120**, 1289 (1960).
62. W. Brandt, Positron Annihilation in Molecular Substances and Ionic Crystals, см. <sup>3</sup>, стр. 155.
63. V. I. Goldanskii, The Quenching of Positronium and the Inhibition of its Formation (Role of Phase Transitions, Magnetic and Chemical Factors), см. <sup>3</sup>, стр. 183.
64. B. V. Thosar, V. G. Kulkarni, R. G. Lagu, G. Chandra, Phys. Letters, **28** (A), 760 (1969).
65. В. И. Гольданский, Е. П. Прокопьев, Физ. тверд. тела, **6**, 3301 (1964).
66. R. L. de Zafra, W. T. Jouleg, Phys. Rev., **112**, 19 (1958).
67. G. Fabri, E. Germagnoli, Nuovo Cimento, **23**, 572 (1962).
68. G. Chandra, V. G. Kulkarni, R. G. Lagu, A. V. Patankar, B. V. Thosar, Phys. Letters, **16**, 40 (1965).
69. M. N. G. A. Khan, D. J. Carswell, J. Bell, Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D), **1**, 1833 (1968).
70. G. Chandra, V. G. Kulkarni, R. G. Lagu, B. V. Thosar, Phys. Letters, **19**, 201 (1965).
71. B. V. Thosar, V. G. Kulkarni, R. G. Lagu, G. Chandra, Там же, **21**, 647 (1966).
72. Y. Tabata, T. Miyagi, S. Katsura, Y. Ito, K. Oshima, Large Radiation Sources for Radiation Processes, IAEA, Vienna, 1969, стр. 233.
73. M. N. G. A. Khan, Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D), **3**, 663 (1970).
74. A. Gainotti, E. Germagnoli, G. Schianchi, L. Zecchina, Nuovo Cimento, **32**, 880 (1964).
75. C. Bussolati, L. Zappa, Phys. Rev., **136A**, 657 (1964).
76. A. Bisi, C. Bussolati, S. Cova, L. Zappa, Phys. Rev., **141**, 348 (1966).
77. А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд. АН СССР, М.-Л., 1949.
78. Ю. М. Каган, Письма ЖЭТФ, **11**, 235 (1970).
79. В. И. Гольданский, Б. М. Левин, А. Д. Мокрушин, М. А. Калико, М. Н. Первушина, ДАН, **191**, 855 (1970).
80. S. Y. Chuang, S. J. Tao, J. Chem. Phys., **52**, 749 (1970).
81. S. J. Tao, Phys. Rev. Letters, **14**, 935 (1965).
82. T. D. Lee, C. N. Yang, Phys. Rev., **105**, 1671 (1957).
83. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, **32**, 405, 407 (1957).
84. A. Salam, Nuovo Cimento, **5**, 299 (1957).
85. E. W. R. Steacie, Atomic and free radical reactions, N.-Y., 1954.
86. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд. АН СССР, М., 1958.

87. В. Г. Носов, И. В. Яковлева, ЖЭТФ, **43**, 1750 (1962).
88. В. Г. Фирсов, В. М. Бяков, Там же, **47**, 1074 (1964).
89. J. M. Cassels, T. W. O'Keefe, M. Rigby, A. M. Wetherell, J. R. Wogtald, Proc. Phys. Soc., **A70**, 543 (1957).
90. R. A. Swanson, Phys. Rev., **112**, 580 (1958).
91. В. Г. Фирсов, ЖЭТФ, **48**, 1179 (1965).
92. Г. Г. Мясищева, Ю. В. Обухов, В. С. Роганов, В. Г. Фирсов, Химия высоких энергий, **3**, 510 (1969).
93. А. И. Бабаев, М. Я. Балац, Г. Г. Мясищева, Ю. В. Обухов, В. С. Роганов, В. Г. Фирсов, ЖЭТФ, **50**, 877 (1966).
94. R. M. Mopley, J. M. Bailey, W. E. Cleland, V. W. Hughes, J. E. Rothberg, J. Chem. Phys., **44**, 4354 (1966).
95. R. M. Mopley, J. J. Amato, V. W. Hughes, J. E. Rothberg, R. A. Thompson, **47**, 3074 (1967).
96. H. W. Melville, J. C. Robb, Proc. Roy. Soc., **A202**, 181 (1950).
97. P. E. M. Allen, H. W. Melville, J. C. Robb, Там же, **A218**, 311 (1953).
98. Г. Г. Мясищева, Ю. В. Обухов, В. С. Роганов, В. Г. Фирсов, Химия высоких энергий, **1**, 387 (1967); **4**, 447 (1970).
99. А. М. Бродский, В. Г. Левич, ДАН, **186**, 1344 (1969).
100. Ч. Коулсон, Валентность, «Мир», М., 1965; J. A. Pople, Proc. Roy. Soc., **A205**, 163 (1951).
101. Г. Г. Мясищева, Ю. В. Обухов, В. С. Роганов, В. Г. Фирсов, ЖЭТФ, **53**, 451 (1967).
102. Г. Г. Мясищева, Ю. В. Обухов, В. С. Роганов, В. Г. Фирсов, Химия высоких энергий, **1**, 390 (1967).
103. A. Buhler, T. Massam, Th. Muller, M. Schneegans, A. Zichichi, Nuovo Cimento, **39**, 812 (1965).
104. Г. Г. Мясищева, Ю. В. Обухов, В. С. Роганов, В. Г. Фирсов, ЖЭТФ, **56**, 1199 (1969).
105. Е. В. Минайчев, Г. Г. Мясищева, Ю. В. Обухов, В. С. Роганов, Г. И. Савельев, В. Г. Фирсов, Хим. высок. энергий, **5**, 74 (1971).
106. M. Szwarc, J. Chem. Phys., **23**, 204 (1955).
107. P. Riesz, E. A. Hart, J. Phys. Chem., **63**, 858 (1959).
108. Е. В. Минайчев, Г. Г. Мясищева, Ю. В. Обухов, В. С. Роганов, В. Г. Фирсов, ЖЭТФ, **57**, 421 (1969).
109. B. Eisenstein, R. Reropost, A. M. Sachs, Phys. Rev., **142**, 217 (1966).
110. Д. Г. Адрианов, Г. Г. Мясищева, Ю. В. Обухов, В. С. Роганов, В. Г. Фирсов, В. И. Фистуль, ЖЭТФ, **56**, 1195 (1969).
111. Г. Г. Мясищева, Ю. В. Обухов, В. С. Роганов, Л. Я. Суворов, В. Г. Фирсов, Химия высоких энергий, **1**, 394 (1967).
112. Г. Г. Мясищева, Ю. В. Обухов, В. С. Роганов, Л. Я. Суворов, В. Г. Фирсов, Там же, **3**, 507 (1969).
113. Я. Б. Зельдович, С. С. Герштейн, Усп. физ. наук, **71**, 581 (1960).
114. В. Г. Зинов, А. Д. Конин, А. И. Мухин, Ядерная физика, **2**, 859 (1965).
115. Л. И. Пономарев, Ядерная физика, **2**, 223 (1965); L. I. Ropomagov, Yu. D. Prokoshkin, Comments on Nuclear and Particle Physics, **11**, 176 (1968).
116. А. Ф. Дунайцев, В. И. Петрухин, Ю. Д. Прокошкин, ЖЭТФ, **42**, 1680 (1962), Nuovo Cimento, **34**, 521 (1964).
117. В. И. Петрухин, Ю. Д. Прокошкин, ДАН, **160**, 71 (1965).
118. С. С. Герштейн, В. И. Петрухин, Л. И. Пономарев, Ю. Д. Прокошкин, Усп. физ. наук, **97**, 3 (1969).
119. В. И. Петрухин, Л. И. Пономарев, Ю. Д. Прокошкин, Химия высоких энергий, **1**, 283 (1967).
120. З. В. Крумштейн, В. И. Петрухин, Л. И. Пономарев, Ю. Д. Прокошкин, Препринт Р 13-3870 (ОИЯИ), Дубна, 1968.
121. Л. С. Мороз, Б. Б. Чечумен, Водородная хрупкость металлов, «Наука», М., 1967.
122. Л. А. Блюменфельд, В. И. Гольданский, М. И. Подгорецкий, Д. С. Чернавский, Ж. структ. химии, **8**, 854 (1967).
123. A. R. Kunselman, Pionic Atoms, (Ph. D. Thesis), LRL, Univ. Calif., Berkeley, 1969.

Институт химической физики  
АН СССР, Москва

Институт теоретической и  
экспериментальной физики,  
Москва