

УДК 539.124.6 : 539.189.2 : 541.6 : 621.382

ФИЗИКА И ХИМИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЗИТРОНОВ  
И ПОЗИТРОНИЯ В ПОЛИМЕРАХ*Варисов А. З., Кузнецов Ю. Н., Прокопьев Е. П.,  
Филиппьев А. И.*

Обсуждены проблемы позитронной аннигиляции в полимерах. Рассмотрены превращения позитронов и позитрония, действие внешних электрических и магнитных полей, влияние различного рода облучений, температуры, давления, фазовых переходов и т. д. Показана практическая значимость позитронного метода исследования полимеров.

Библиография — 180 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1892
II. Аннигиляция квазиводных позитронов в полимерах	1893
III. Позитроний в полимерах	1897
IV. Влияние температуры, фазовых переходов и давления на свойства позитрония в полимерах. Модель «свободного» объема	1901
V. Зависимость свойств позитрония от структуры и степени кристалличности полимеров	1906
VI. Судьба позитрония в облученных полимерах	1909
VII. Эффекты молекулярной массы и состава	1913
VIII. Влияние электрического и магнитного полей на превращения позитронов и позитрония в полимерах	1915

## I. ВВЕДЕНИЕ

За последние 10—15 лет интерес к исследованию превращений позитронов и позитрония в веществе заметно возрос. Усовершенствование техники и методики эксперимента, увеличение разрешающей способности аппаратуры, ставшее возможным благодаря успехам электроники, позволило проводить достаточно подробные наблюдения превращений позитронов и позитрония в веществе. Вместе с тем обнаружившаяся высокая чувствительность характеристик электронно-позитронной аннигиляции к электронной структуре, составу и дефектам кристаллической структуры вещества, к температуре, давлению, фазовым переходам, облучению, воздействию внешних электрических и магнитных полей позволила поставить на повестку дня вопрос о новом и в ряде случаев уникальном методе в физике и химии вещества — позитронном методе.

Цель обзора — систематизация и анализ экспериментального и теоретического материала, обсуждение основных направлений исследований и возможностей позитронного метода в физике и химии полимеров, а также привлечение внимания специалистов-«полимерщиков» к позитронному методу. Не останавливаясь на особенностях аннигиляции позитронов в различных веществах и на описании техники и методики эксперимента (см. обзоры, монографии, сборники [1—15]), перейдем к анализу превращений позитронов и позитрония в полимерах.

## II. АННИГИЛЯЦИЯ КВАЗИСВОБОДНЫХ ПОЗИТРОНОВ В ПОЛИМЕРАХ

### 1. Характеристика электронно-позитронной аннигиляции

Возникающие при  $\beta^+$ -распаде ядер радиоактивных изотопов ( $^{22}\text{Na}$ ,  $^{64}\text{Cu}$  и др.) быстрые позитроны, проникая в вещество, в результате различного рода энергетических потерь замедляются до тепловых скоростей (термализуются), как принято считать, задолго до аннигиляции. В процессе замедления часть позитронов образует позитроний. Доля позитронов, аннигилирующих «на лету», незначительна [2]. Средняя глубина внедрения позитронов ( $^{64}\text{Cu}$ ) в полиэтилене (ПЭ) составляет  $370,4 \pm 20,6$  мкм, в тefлоне (ПТФЭ)<sup>1</sup> —  $156,2 \pm 6,1$  мкм [16]. Если спины частиц антипараллельны (синглетное состояние  $e^+e^-$ -пары), то наиболее вероятна  $2\gamma$ -аннигиляция. В случае же параллельной ориентации спинов частиц (триплетное состояние  $e^+e^-$ -пары) минимальное число аннигиляционных  $\gamma$ -квантов равно трем ( $3\gamma$ -аннигиляция). При  $2\gamma$ -аннигиляции угол разлета  $\gamma$ -квантов отличается от  $\pi$  на величину  $\theta$ , если  $e^+e^-$ -пара обладает импульсом; движение пары приводит также к доплеровскому сдвигу  $\Delta E_\gamma$  энергии  $\gamma$ -квантов. Вероятность  $2\gamma$ -аннигиляции свободных частиц в единицу времени в нерелятивистском приближении, согласно Дираку [17], равна  $\lambda = \tau^{-1} = \pi r_0^2 c n$ , где  $r_0 = 2,818 \cdot 10^{-15}$  м — классический радиус электрона,  $c$  — скорость света,  $n$  — число электронов в единице объема.

Соответственно характеристикам электронно-позитронной аннигиляции ( $\theta$ ,  $\Delta E_\gamma$  и  $\tau$ ) существуют экспериментальные методы, основанные на измерении: а) углового распределения  $\gamma$ -квантов при  $2\gamma$ -аннигиляции (УР); б) распределения  $\gamma$ -квантов при  $2\gamma$ -аннигиляции по величине доплеровского сдвига; в) временного распределения аннигиляционного излучения (ВР); г) ВР при различных углах  $\theta$  (комбинированный УР — ВР-метод).

В общем случае спектр ВР состоит из нескольких компонент:

$$p(t) = \sum_i I_i \lambda_i e^{-\lambda_i t}. \quad (1)$$

Здесь  $\lambda_i$  — постоянные распада ( $\tau_i = \lambda_i^{-1}$  — измеряемые в опыте средние времена жизни позитронов),  $I_i$  — интенсивности компонент. Вероятность аннигиляции позитрона в состоянии  $i$  в многоэлектронной системе в единицу времени с испусканием двух  $\gamma$ -квантов с суммарным импульсом  $p$  в одночастичном приближении равна [18]:  $\gamma_i(p) = \pi r_0^2 c \rho_i(p)$ , где

$$\rho_i(p) = \sum_j \left| \left( \frac{1}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \int \psi_i^+(r) \psi_j(r) \exp \left( -\frac{i}{\hbar} pr \right) dr \right|^2 \quad (2)$$

функция плотности распределения аннигилирующих  $e^+e^-$ -пар по импульсам;  $\psi_i^+(r)$  — волновая функция позитрона,  $\psi_j(r)$  — одноэлектронные волновые функции атома (иона, молекулы). Суммирование в (2) проводится по всем электронам системы. Постоянная скорости распада  $\gamma_i = \sum_j \gamma_i(p)$  равна

$$\gamma_i = \pi r_0^2 c n_i^*; \quad n_i^* = \sum_j \int |\psi_i^+ \psi_j|^2 dr. \quad (3)$$

Здесь  $n_i^*$  имеет смысл эффективного для аннигиляции числа электронов в единице объема вещества. В общем случае  $\gamma_i \neq \lambda_i$ .

<sup>1</sup> Здесь и далее принятые сокращения: ПЭ — полиэтилен, ПТФЭ — тefлон, ПС — полистирол, ПВХ — поливинилхлорид.

Теоретическая кривая УР в случае изотропного распределения  $e^+e^-$ -пар по импульсам в приближении Стюарта [19] может быть рассчитана по формуле

$$I_i(\theta) = 2\pi \int_{p_z}^{\infty} \gamma_i(p) p \, d\theta; \quad \theta = p_z/m_0 c,$$

где  $m_0$  — масса электрона. Полное распределение  $I(\theta) = \sum_i I_i(\theta)$ . По результатам измерения УР можно восстановить функцию плотности распределения пар по импульсам  $\rho(p)$  и импульсное распределение пар<sup>2</sup>  $N(p)$ :

$$\rho(p) \sim -\theta^{-1} dI/d\theta, \quad N(p) = 4\pi p^2 \rho(p) \sim -\theta dI/d\theta.$$

Заметим также, что постоянная распада  $\gamma_i$  равна площади под теоретической кривой  $I_i(\theta)$ :

$$\gamma_i = m_0 c \int_{-\infty}^{+\infty} I_i(\theta) d\theta.$$

## 2. Аннигиляция квазисвободных позитронов в полимерах

Согласно [2], в общем случае можно представить себе три основных механизма аннигиляции позитронов в веществе: а) аннигиляция позитронов в процессе квазисвободных соударений с электронами окружающей среды; б) аннигиляция позитронов из различных связанных состояний непозитрониевого типа, возникающих при захвате термализованных позитронов ионами, атомами, молекулами, атомно-молекулярными комплексами, дефектами; в) аннигиляция позитронов связанных в атомах позитрония.

При аннигиляции позитронов в квазисвободных соударениях с (валентными) электронами по результатам измерений параметров ВР и УР можно судить о плотностях распределения валентных электронов в пространстве и по импульсам. Скорость аннигиляции медленных квазисвободных позитронов в молекулярном веществе можно записать, согласно (3), в виде

$$\gamma_f = \frac{1}{\tau_f} = \pi r_0^2 c \frac{\rho}{M} N_A \sum_k v_k n_k^*, \quad (4)$$

где  $\rho$  — плотность,  $M$  — молекулярная масса,  $N_A$  — число Авогадро,  $v_k$  — число атомов (ионов)  $k$ -го сорта в молекуле,  $n_k^*$  — эффективное для аннигиляции число электронов в атоме (ионе)  $k$ -го сорта. Для жидких и твердых тел величина  $\gamma_f$  по (4) составляет  $\sim 10^9 \text{ с}^{-1}$  и пропорциональна плотности вещества. В табл. 1 для примера приведены результаты измерений [20, 21] параметров ВР ( $\tau_i$  и  $I_i$ ) в некоторых полимерах.

Кова и Заппа [20] предположили, что  $\tau_i = \tau_0 = 1/\lambda_0$  (или  $\gamma_i = \lambda_0$ ) (мы заменили принятое в [20] обозначение  $\tau_i$  — короткое время жизни на  $\tau_0$ ). Для проверки этого предположения определяли числа  $n_k^*$  для атомов H, C и O по формуле (4), полагая в ней  $\tau_i = \tau_0$  и подставляя экспериментальные значения  $\tau_0$  в молекулярных жидкостях [22]. Полученные значения чисел  $n_k^*$  подставляли затем в (4) и вычисляли времена жизни  $\tau_i$  в полимерах (перечисленных в табл. 1). Оказалось, что  $\tau_i = \tau_0$  с точностью до 5 %. Значения эффективного для аннигиляции числа электронов

<sup>2</sup> Точнее, распределение пар по импульсам, но в физике медленных позитронов чаще используется термин «импульсное распределение пар».

ТАБЛИЦА 1

Средние времена жизни позитронов (и интенсивности компонент ВР) относительно аннигиляции в некоторых полимерах [20]

Вещество	$10^{10} \tau_0$ , с	$10^{10} \tau_1$ , с	$10^{10} \tau_2$ , с	$I_0$ , %	$I_1$ , %	$I_2$ , %
Полистирол (ПС)	$4,10 \pm 0,20$	$12,2 \pm 0,6$	$21,0 \pm 0,6$	$49 \pm 3$	$4,3 \pm 0,5$	$29,0 \pm 1,5$
Полиэтилен (ПЭ)	$3,20 \pm 0,12$	$7,7 \pm 0,3$	$27,4 \pm 0,8$	$61 \pm 4$	$15 \pm 1$	$22,8 \pm 1,2$
Поливинилтолуол	$3,58 \pm 0,13$	$10,5 \pm 0,6$	$21,0 \pm 0,6$	$50 \pm 3$	$6,9 \pm 0,6$	$31,8 \pm 1,6$
Полипропилен	$3,46 \pm 0,10$	$9,9 \pm 0,5$	$23,5 \pm 0,7$	$74 \pm 4$	$7,5 \pm 0,7$	$14,6 \pm 0,8$
Ацетат целлюлозы	$3,71 \pm 0,11$	$9,5 \pm 0,5$	$22,0 \pm 0,7$	$67 \pm 4$	$6,1 \pm 0,6$	$16,3 \pm 0,9$
Люсит	$3,20 \pm 0,10$	$8,2 \pm 0,4$	$19,6 \pm 0,6$	$63 \pm 4$	$11 \pm 1$	$22,0 \pm 1,1$
Тефлон (ПТФЭ) [21]	$3,3 \pm 0,1$	$9,7 \pm 0,5$	$40,9 \pm 0,3$	$64 \pm 4$	$15,0 \pm 1,9$	$21,0 \pm 0,4$

Примечания: Для полистирола, поливинилтолуола и ацетата целлюлозы имеется компонента с  $\tau_0 = 1,2 \cdot 10^{-10}$  с и интенсивностью, равной соответственно  $18 \pm 3$ ,  $14 \pm 2$  и  $5,5 \pm 0,7\%$ . С целью унификации обозначений  $\tau_0$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\tau_3$  заменены соответственно на  $\tau_0'$ ,  $\tau_0$ ,  $\tau_1$  и  $\tau_2$ .

ТАБЛИЦА 2

Эффективное для аннигиляции квазисвободных позитронов  
число электронов  $n_k^*$  и число электронов  $z$  в наружной  
оболочке атомов [20]

Атом	$n_k^*$	$z$	Атом	$n_k^*$	$z$
H	$2,36 \pm 0,15$	1	Si	$11,2 \pm 0,3$	4
B	$4,5 \pm 0,2$	3	S	$11,7 \pm 0,4$	6
C	$5,08 \pm 0,22$	4	Cl	$11,4 \pm 0,3$	7
N	$6,6 \pm 1,4$	5	Br	$14,4 \pm 0,3$	7
O	$5,21 \pm 0,30$	6	I	$17,8 \pm 0,4$	7

нов для ряда атомов, рассчитанные [20, 22] по времени жизни позитронов  $\tau_0$  в различных веществах, представлены в табл. 2. Теоретически  $\gamma_f$  в принципе может быть рассчитана по формуле (3).

В приближении свободных позитронов:

$$\psi^+(\mathbf{r}) = V^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}),$$

где  $V$  — нормировочный объем, а  $\mathbf{k}$  — волновой вектор позитрона. Для термализованных позитронов  $\mathbf{k} \approx 0$  и импульсное распределение  $e^+e^-$ -пар

$$N(p) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \rho(p) p^2 \sin\theta d\theta$$

представляет собой импульсное распределение электронов, причем практически только валентных электронов, учитывая недоступность внутренних областей атомов для позитронов.

Функция  $N(p)$  рассчитывалась (по методике Коулсона и Дункансона [23—26]) различными авторами [15, 27—34] для низкомолекулярных веществ (метан, бензол, гексан и др.) по схеме

$$N(p) = \sum_k \alpha_k N_k(p),$$

где  $\alpha_k$  — относительное число связей  $k$ -го типа в молекуле,  $N_k(p)$  — им-

пульсное распределение электронов связи  $k$ -го типа. Использование хартри-фоковских волновых функций для  $2s$ - и  $2p$ -атомных орбиталей углерода вместо слейтеровских приводит при этом к гораздо лучшему согласию с опытом [28]. Расхождение имеется только в области импульсов  $p \geq (9 \div 10) \cdot 10^{-3} m_0 c$ . Если учесть искажение плоской волны полем, создаваемым атомами, в частности ядрами, удается получить хорошее согласие с опытом и в области больших импульсов [30, 35] (рис. 1; появление низкоимпульсной компоненты в  $N(p)$  для жидкого метана связано с образованием позитрония, см. ниже). Импульсное распределение электронов ковалентных связей, как и следовало ожидать, не чувствует плавления вещества (рис. 1).

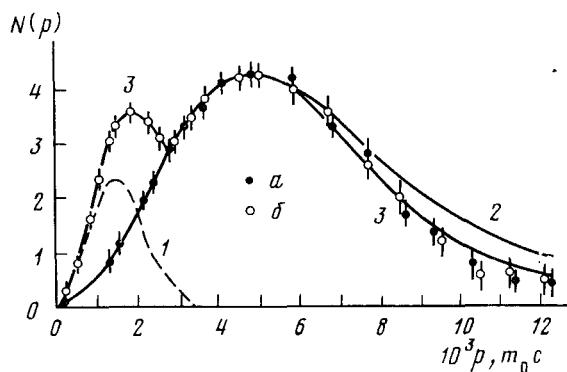


Рис. 1. Импульсное распределение  $N(p)$  для  $e^+e^-$ -пар в метане по данным измерения УР [30]:  $a$  и  $b$  — экспериментальные точки соответственно для твердого и жидкого метана. 1 — импульсное распределение атомов парапозитрония, 2 и 3 — кривые  $N(p)$ , рассчитанные в приближении свободных (2) и взаимодействующих с атомами (3) позитронов

Аналогичная методика может быть в принципе применена для расчета  $N(p)$  и, следовательно, кривой УР в высокомолекулярных веществах. Сравнительно просто удается рассчитать  $N(p)$  для ПЭ, если при построении гибридных орбиталей атома углерода связи считать тетраэдрическими и отношение числа электронов в  $C-H$  и  $C-C$ -связях для

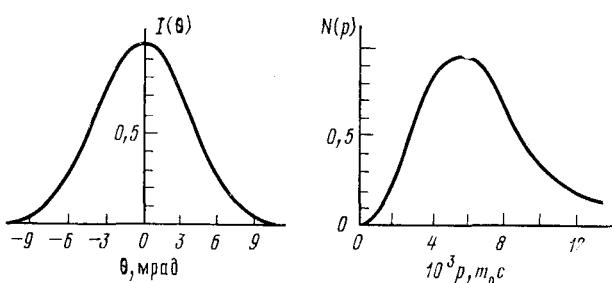


Рис. 2. Теоретические кривые УР  $I(\theta)$  и импульсного распределения  $e^+e^-$ -пар ( $N(p)$ ) в полиэтилене

молекулы  $[CH_2]_n$  принять равным двум. Результаты расчета  $N(p)$  и  $I(\theta)$  для ПЭ (с хартри-фоковскими волновыми функциями) показаны на рис. 2.

### III. ПОЗИТРОНИЙ В ПОЛИМЕРАХ

#### 1. Образование позитрония

Свойства атома позитрония ( $Ps$ ), т. е. связанной системы, состоящей из электрона и позитрона, в вакууме хорошо известны (см. 2). Атом  $Ps$  является водородоподобным атомом с приведенной массой, равной  $m_0/2$ ; потенциал ионизации  $E_{Ps} \approx 6,77$  эВ, боровский радиус  $a_{Ps} = 2a_0 \approx 0,106$  нм ( $a_0$  — боровский радиус основного состояния  $H$ ). Парапозитроний ( $p-Ps$ ) испытывает спонтанную  $2\gamma$ -аннигиляцию со скоростью  $\lambda_s^0 = 8 \cdot 10^9$  с $^{-1}$  (время жизни  $\tau_s^0 = 1/\lambda_s^0 = 1,25 \times 10^{-19}$  с). Ортопозитроний ( $o-Ps$ ) аннигилирует с испусканием трех  $\gamma$ -квантов со скоростью  $\lambda_t^0 = 7,14 \cdot 10^6$  с $^{-1}$  (время жизни  $\tau_t^0 = 1/\lambda_t^0 = 1,4 \cdot 10^{-7}$  с). В магнитном поле вследствие смешивания подсостояний  $^1S_0$  и  $^3S_1$  ( $m=0$ ) время жизни ортопозитрония укорачивается (магнитное тушение позитрония). «Водородоподобность», малое время жизни, магнитное тушение и возможность обнаружить даже один атом  $Ps$  (реальная плотность атомов  $Ps$  в веществе в опыте составляет  $\sim 10^6$  м $^{-3}$  (!)) по аннигиляционным  $\gamma$ -квантам и делают позитроний одним из уникальных инструментов исследования в физике и химии вещества.

Вероятность образования позитрония замедляющимися позитронами в веществе «регулируется» энергетическими условиями. Для конденсированной фазы так называемая щель Оре или энергетическая щель, в пределах которой образование позитрония наиболее вероятно, определяется по Феррелю неравенством (см. [2, 12, 15]):  $\mathcal{I} - E_{Ps} - Q_{Ps} < E_+ < E^* - Q_+$ , т. е. энергетическим условием образования и динамической стабильности позитрония является неравенство:

$$Q_- + Q_+ < E_{Ps} + Q_{Ps}.$$

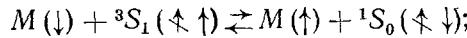
Здесь  $\mathcal{I}$  — потенциал ионизации, а  $E^*$  — энергия электронного возбуждения вещества;  $E_+$  — кинетическая энергия позитрона,  $Q_-$ ,  $Q_+$  и  $Q_{Ps}$  — энергии сродства вещества к электрону, позитрону и атому  $Ps$ .

Если энергетического запрета на образование позитрония нет, то все-таки не все позитроны образуют позитроний. Часть позитронов аннигилирует в пределах щели Оре, захватывается в непозитрониевые состояния («прилипает» к молекулам, попадает в ловушки и т. д.), замедляется до энергий  $< E_+$  путем неупругого взаимодействия с отдельными молекулами и т. д. Все эти процессы, объединяемые под общим названием процессов ингибирования позитрония, зависят от химического состава, межмолекулярного взаимодействия, дефектов структуры и других факторов.

В последние годы широко обсуждается так называемая шпуровая модель образования позитрония, предложенная в [35] для объяснения образования позитрония в жидкостях. В этой модели предполагается, что позитроний образуется при связывании позитрона с одним из электронов, возникающих в следе (шпуре) замедляющегося позитрона в результате ионизации молекул и сопровождающих («конвоирующих») позитрон. В случае жидкостей (и растворов) удается построить количественную теорию превращений позитронов и позитрония с учетом их взаимодействия с частицами в следе позитрона (с электронами, ионами, радикалами) и окружающей средой (см., например, [15, 35—41]). Делаются попытки применить шпуровую модель к молекулярным кристаллам (см. [36, 42]). Однако вопрос о ее применимости к молекулярным кристаллам и к полимерам не является окончательно решенным (см. [36]).

## 2. Тушение позитрония

Взаимодействие позитрония с окружающей средой в веществе приводит к существенному изменению его свойств по сравнению с вакуумом. Такие процессы как: а) *pick-off* аннигиляция, т. е. аннигиляция позитрона на атома Ps с «чужим» электроном; б) *ортопара*-конверсия ( $^3S_1 \rightleftharpoons ^1S_0$ ) при взаимодействии атомов Ps с парамагнитными частицами  $M$  вследствие (в простейшем случае) прямого спинового обмена



в) различного рода химические реакции позитрония с молекулами вещества (присоединения, замещения, окисления) приводят к изменению времен жизни позитрония по сравнению с  $\tau_s^0$  и  $\tau_t^0$ . Для ортопозитрония все названные выше процессы, открывающие канал 2 $\gamma$ -аннигиляции, укорачивают время жизни (по сравнению с  $\tau_t^0$ ) и поэтому объединяются под названием «тушения» позитрония [2]. Если ввести константу скорости тушения  $\lambda_q$ , то обычно  $\lambda_t^0 \ll \lambda_q \ll \lambda_s^0$ . Поэтому *пара*-позитроний мало чувствителен к названным процессам. В общем случае для полимеров наиболее существенна *pick-off*-аннигиляция, укорачивающая время жизни *ортопозитрония* до  $\lesssim 10^{-9}$  с.

Рассмотрим кинетику процесса *pick-off*-аннигиляции. Пусть вероятность образования позитрония равна  $P$ . Тогда в начальный момент времени  $t=0$  вероятность обнаружить позитрон в квазисвободном состоянии равна  $P_f(0) = 1 - P$ , а позитроний в синглетном состоянии  $-P_s(0) = -(1/4)P$  и в триплетном состоянии  $-P_t(0) = 3/4P$ . Заселенность указанных состояний будет изменяться с течением времени по закону:

$$P_f(t) = (1 - P) e^{-\lambda_f t}, \quad P_s(t) = \frac{1}{4} P e^{-\lambda_s t},$$

$$P_t(t) = \frac{3}{4} P e^{-\lambda_t t},$$

где  $\lambda_s = \lambda_s^0 + \lambda_p$ ,  $\lambda_t = \lambda_t^0 + \lambda_p$ ;  $\lambda_f$  — скорость аннигиляции квазисвободных позитронов,  $\lambda_p$  — скорость *pick-off*-аннигиляции. Спектр ВР состоит из трех компонент со средней длительностью  $\tau_0 = \lambda_s^{-1}$ ,  $\tau_1 = \lambda_f^{-1}$  и  $\tau_2 = \lambda_t^{-1}$  и интенсивностями  $I_0 = 1/4P$ ,  $I_1 = 1 - P$  и  $I_2 = 3/4P$ . Если компоненты ВР с постоянными распада  $\lambda_s$  и  $\lambda_f$  разрешить не удается, то измеряемое в опыте (среднее) короткое время жизни равно

$$\tau_1 = \frac{1}{I_1} \left( \frac{I_f}{\lambda_f} + \frac{I_s}{\lambda_s} \right),$$

причем  $I_1 = I_f + I_s$ .

Поскольку импульс замедлившегося до тепловых скоростей атома *p*-Ps сравнительно мал, то самоаннигиляция паралозитрония дает вклад в кривую УР в области малых углов, так что на кривой УР появляется сравнительно узкий пик — узкая компонента  $N(\theta)$ , а на кривой  $N(p)$  — низкоимпульсная компонента (см. рис. 3 и 4, а также рис. 1). Интенсив-

ность узкой компоненты УР равна ( $I_N = \lambda_s^0 \int_0^\infty P_s(t) dt$ )

$$I_N = \frac{1}{4} P \frac{\lambda_s^0}{\lambda_s^0 + \lambda_p} \approx \frac{1}{3} I_2, \quad (5)$$

так как обычно  $\lambda_p \ll \lambda_s^0$ . Аннигиляция свободных позитронов и *pick-off*-аннигиляция позитрония обусловливает широкую компоненту УР.

Относительная вероятность З $\gamma$ -аннигиляции квазисвободных позитронов равна  $P_{3\gamma}^0 = 1/372$  [2], ортопозитрония —  $P_{3\gamma}^i = \lambda_i^0 \int_0^\infty P_i(t) dt$ , и поэтому полная вероятность З $\gamma$ -аннигиляции равна

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

Неравенство  $P_{3\gamma} > P_{3\gamma}^0$  является «индикатором» образования позитрония в веществе. В полимерах  $P_{3\gamma} > P_{3\gamma}^0$  (см., например, [7, 45—47]). Так, для ПТФЭ имеем  $P_{3\gamma}/P_{3\gamma}^0 \approx 2,60$ , а для каучуков  $P_{3\gamma}/P_{3\gamma}^0 = 3 \div 4$  [7].

Образующийся в веществе позитроний обнаруживает себя в опыте, таким образом, по появлению долгоживущей компоненты в ВР и узкой

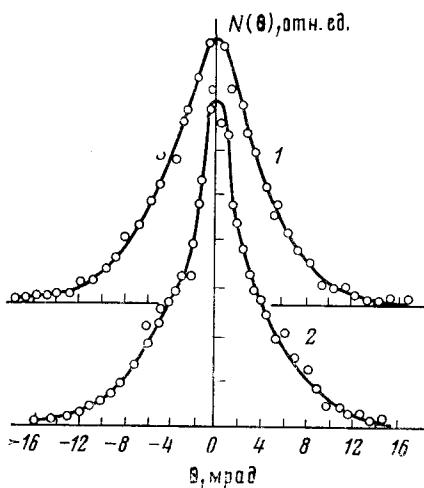


Рис. 3

Рис. 3. Кривые УР для тефлона, снятые при 77 (1) и 525 К (2) [43]

Рис. 4. Импульсное распределение  $e^+e^-$ -пар в тефлоне при комнатной температуре [44] (пунктир — теоретический расчет функции  $N(p)$  в области малых значений  $p$ )

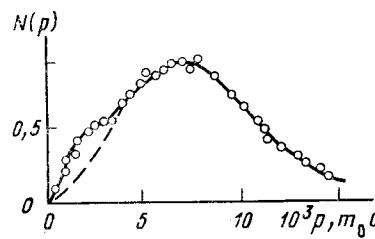


Рис. 4

компоненты в УР, а также по превышению вероятности З $\gamma$ -аннигиляции  $P_{3\gamma}$  над  $P_{3\gamma}^0 \approx 0,27\%$ . Вместе с тем соответствующие измерения позволяют проследить по параметрам ВР, УР и  $P_{3\gamma}$  за превращениями позитрония в веществе и его свойствами.

Если парапозитроний термализован и находится в свободном состоянии, то его импульсное распределение имеет максвелловский вид:

$$N(p) \sim p^2 \exp(-p^2/4m_0k_0T),$$

а узкая компонента в УР — гауссову форму:

$$N(\theta) \sim \exp(-m_0c^2\theta^2/4k_0T).$$

Ширина профиля распределения  $N(\theta)$  на его полувысоте в максимуме (полуширина узкой компоненты) равна  $\Gamma_n \approx 4,33 \cdot 10^{-2} T^{1/2}$  мрад. При 295 К значение  $\Gamma_n \approx 0,74$  мрад, так что распределение  $N(\theta)$  в рассматриваемом случае, действительно, должно проявлять себя в УР в виде очень узкого пика. Однако в полимерах такого узкого распределения обычно не наблюдается.

### 3. Состояния позитрония в молекулярных веществах. Модель «захвата позитрония»

Есть основания предполагать [10, 48—51], что позитроний может находиться в конденсированной фазе в двух состояниях: квазисвободном, или делокализованном, и локализованном. Локализованное состояние возникает при «захвате» атома Ps ловушкой, роль которой может играть микрополость, область пониженной плотности и т. д. Учитывая, что  $\lambda_t^0 \ll \lambda_s^0$  и полагая  $\lambda_f \approx \lambda_p$ ,  $\lambda_{pv} \ll \lambda_s^0$ ,  $\lambda_t^0 \ll \lambda_{pv}$  и  $\lambda_t^0 \ll \lambda_p + k$ , где  $\lambda_p$  и  $\lambda_{pv}$  — соответственно скорости *pick-off*-аннигиляции квазисвободного и локализованного позитрония,  $k$  — константа скорости захвата позитрония ловушками, авторы работ [49, 50] интерпретируют наблюдаемые компоненты ВР (при разложении спектра на три компоненты, как это обычно делается) следующим образом. Долгоживущая компонента  $\tau_2$  соответствует аннигиляции атомов *o*-Ps в ловушке, промежуточная компонента  $\tau_1$  — аннигиляции свободных позитронов, короткоживущая компонента  $\tau_0$  — аннигиляция атомов *o*-Ps в свободном и атомов *p*-Ps в свободном и локализованном состояниях. Параметры экспериментального спектра ВР связаны с параметрами модели соотношениями [49, 50]:

$$\begin{aligned} \tau_0 &= \frac{1}{4 - 3k/\Lambda_p} \left[ \frac{k}{\Lambda_p} \left( \frac{1}{\lambda_{sv}} - \frac{1}{\lambda_s} - \frac{3}{\lambda_t} \right) + \frac{1}{\lambda_s} + \frac{3}{\lambda_t} \right], \\ \tau_1 &= 1/\lambda_f, \quad \tau_2 = 1/(\lambda_t^0 + \lambda_{pv}) \approx 1/\lambda_{pv}, \\ I_0 &= 1 - I_1 - I_2, \quad I_1 = 1 - P, \quad I_2 = 3/4Pk/\Lambda_p, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\Lambda_p = \lambda_p + k - \lambda_{pv}$ ,  $\lambda_{sv} = \lambda_s^0 + \lambda_{pv} \approx \lambda_s^0$ ,  $\lambda_s = \lambda_s^0 + \lambda_p + k$ ,  $\lambda_t = \lambda_t^0 + \lambda_p + k \approx \lambda_p + k$ . Форма узкой компоненты УР определяется выражением

$$N(\theta) = (\lambda_{sv}/\lambda_s) N_f(\theta) + (k/\lambda_s) N_v(\theta),$$

где компоненты  $N_f(\theta)$  и  $N_v(\theta)$  обусловлены самоаннигиляцией квазисвободного и локализованного парапозитрония. Интенсивность узкой компоненты равна  $I_N \approx 1/4P[1 - (k/\lambda_s^0)]$ .

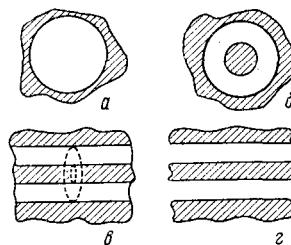
Если связывать компоненту  $\tau_1$  с аннигиляцией свободных позитронов, как предлагают авторы [49, 50], то трудно объяснить причину столь долгого времени жизни (например, 1,22 нс в ПС, см. табл. 1) этой части позитронов. Кроме того, из расчетов работы [20] (см. выше) следует, что  $\lambda_f^{-1} \approx \tau_0$ . Если судить по величине  $\tau_1$ , то компонента  $\tau_1$  может быть обусловлена более быстрой, чем в случае компоненты  $\tau_2$ , *pick-off*-аннигиляцией ортопозитрония. При этом возможно несколько вариантов. Например, ловушки в кристаллической и аморфной областях полимера различаются константами  $\lambda_{pv}$  и  $k$  (обозначим их соответственно  $\lambda'_{pv}$ ,  $k$  и  $\lambda_{pv}$ ,  $k$ ), причем  $\lambda_{pv} < \lambda'_{pv}$ . Позитроний образуется и аннигилирует, оставаясь в своей области — кристаллической или аморфной. Тогда  $\tau_1 \approx (\lambda'_{pv})^{-1}$ ,  $\tau_2 \approx \lambda_{pv}^{-1}$ ,  $I_1 = 3\chi Pk'/4\Lambda_p'$  и  $I_2 = 3(1 - \chi)Pk/4\Lambda_p$ , где  $\Lambda_p' = \lambda_p' + k' - \lambda'_{pv}$  и  $\Lambda_p = \lambda_p + k - \lambda_{pv}$ , а  $\chi$  — степень кристалличности полимера. В более общем случае могут быть учтены «убегание» атомов Ps из ловушек и их диффузия из одной области полимера в другую (см. [52—56]). К вопросу о природе компоненты  $\tau_1$  мы вернемся при обсуждении экспериментальных данных.

**IV. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И ДАВЛЕНИЯ  
НА СВОЙСТВА ПОЗИТРОНИЯ В ПОЛИМЕРАХ.  
МОДЕЛЬ «СВОБОДНОГО ОБЪЕМА»**

**1. Эффект плотности в тушении позитрония в полимерах.  
Модель «свободного» объема**

Еще в ранних исследованиях обнаружилось укорачивание времени жизни долгоживущей компоненты ( $\tau_2$ ) ВР с понижением температуры [57] (например, для ПТФЭ  $\tau_2$  равно 3,5, 2,5 и 1,6 нс при 20, -78 и -196°C соответственно), усиление узкой компоненты УР при нагревании полимеров [43, 58] (см., например, рис. 3) и, наконец, при наложении давления — уменьшение интенсивности узкой компоненты (ПТФЭ [58])

Рис. 5. Различные геометрии свободного объема: *а* и *б* — сферическая, *в* — цилиндрическая, *г* — плоская



и вместе с тем  $\tau_2$  (люсит, ПТФЭ, ПЭ при давлениях до 1,01 ГПа [59]). Уменьшение  $\tau_2$  и с понижением температуры, и со сжатием вещества интерпретируется как эффект плотности, т. е. как следствие увеличения плотности и, следовательно, уменьшения «свободного» объема (т. е. междоузельного объема, объема микрополостей, областей пониженной плотности и т. д.), в котором «располагается» атом Ps.

Зависимость  $\tau_2$  от «свободного» объема можно объяснить на основе простой модели взаимодействия локализованного в ловушке атома Ps с окружающей средой — как частицы с массой  $2m_0$  в потенциальной яме [58, 60]. Вероятность  $\mathcal{P}$  пребывания атома Ps вне ямы, т. е. в веществе, определяется формой, размерами и глубиной ямы. С уменьшением размеров ямы, т. е. «свободного» объема, увеличивается перекрывание волновой функции  $\psi(\mathbf{R})$ , описывающей движение центра инерции атома Ps с волновыми функциями окружающих молекул, и поэтому скорость *pick-off*-аннигиляции позитрония растет и  $\tau_2$  соответственно уменьшается. Скорость *pick-off*-аннигиляции в модели «свободного» объема записывается в виде

$$\gamma_p = \mathcal{P} \gamma_0; \quad \mathcal{P} = 1 - \int_{v_f} |\psi(\mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}. \quad (7)$$

Здесь  $\gamma_0 = \pi r_0^2 c n^*$ ,  $v_f$  — «свободный» объем (объем ловушки);  $n^*$  — эффективная для *pick-off*-аннигиляции позитрония электронная плотность вещества. Для оценок величина  $n^*$  выбирается часто равной  $3,8 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}$ , что соответствует плотности электронов в области пребывания позитрона в ионе  $\text{P}\bar{s} = (\tau^0 = \gamma_0^{-1} = 0,35 \text{ нс})$ . Расчеты  $\mathcal{P}$  проводились [61—71] для различных геометрий свободного объема: сферической (рис. 5а и б), цилиндрической (рис. 5в) и плоской (рис. 5г).

**2. Модель свободного объема Брандта**

По Брандту и др. [61, 63, 64]

$$\mathcal{P} = \frac{1 + G \{ \exp [2\xi^2 (S, v^*) \langle u^2 (T) \rangle / R_0^2] - 1 \}}{1 + F (S, v^*)}, \quad (8)$$

где  $S = (4m_0/\hbar^2) U_0 R_0^2$  — безразмерный параметр, пропорциональный высоте прямоугольного потенциала  $U_0$  и квадрату радиуса  $R_0$  сердцевины ячейки (т. е. «исключенного» объема  $v_0$ );  $v^* = v/v_0$  — приведенный «свободный» объем, тогда как  $v$  — объем всей ячейки радиуса  $R_1$  (в области  $R_0 \leq R \leq R_1$  имеем  $U_0 = 0$  и  $n^* = 0$  и ячейка является собственно «свободным» объемом  $v = v_1 - v_0$ ); фактор  $G$  изменяется от  $1/2$  до  $1$  и приближенно равен

$$G \approx 1 - \frac{1}{2} \frac{t\hbar}{\xi(S, v^*)} \frac{\mu - 1}{\mu},$$

где  $\mu = 1, 2$  или  $3$  для плоской цилиндрической (цепочечной) и сферической геометрии ячейки соответственно. Температурная зависимость приведенной среднеквадратичной амплитуды  $\langle u^2 \rangle / R_0^2$  колебаний сердцевины в области  $\Theta_D \leq T \leq T_m$  дается выражением

$$\langle u^2 \rangle / R_0^2 = v^{*2/\mu} \gamma_m T / T_m,$$

где  $\gamma_m$  — критическое значение  $\langle u^2 \rangle / R_0^2 v^{*2/\mu}$ , достигаемое при плавлении,  $\Theta_D$  и  $T_m$  — соответственно температуры Дебая и плавления. Для расплава ( $T > T_m$ )

$$\langle u^2 \rangle / R_0^2 \approx v^{*2/\mu} \gamma_m.$$

Если  $T < \Theta_D$ , то  $\langle u^2 \rangle \approx \text{const}$  и  $\mathcal{P}$  зависит только от параметров модели  $S$  и  $v^* : \mathcal{P}[1 + F(S, v^*)]^{-1}$  (см. [71]). Функции  $\xi(S, v^*)$  и  $F(S, v^*)$  в работе [64] приведены в аналитическом и графическом видах. Интерполяционные формулы для  $\xi$  и  $F$  имеют вид [64]:

$$\xi^2(S, v^*) = S[1 - (1 + F)^{-2/3}],$$

$$F(S, v^*) = \frac{4}{\pi^2} \{[1 + S^{1/2} (v^{*1/\mu} - 1)]^3 - 1\}.$$

Полуширина узкой компоненты УР в модели свободного объема может заметно отличаться (в направлении уширения) от величины  $\Gamma_N$  для свободного термализованного позитрония. (Обнаружившееся в опыте уширение узкой компоненты по сравнению с  $\Gamma_N$  для термализованного позитрония и послужило основанием для авторов работы [58] предположить возможность локализации атомов Ps). В модели «свободного» объема Брандта полуширина узкой компоненты в мрад равна [71]

$$\Gamma_N \approx 0,25 g_{\mu}^{1/2} \frac{S^{1/2}}{R_0} \left( \frac{\gamma_p}{\gamma_0} \right)^{1/3}, \quad (9)$$

где  $g_{\mu} = 1/2\mu$  для  $\mu = 1$  и  $2$  и  $g_{\mu} = 1/\mu$  для  $\mu = 3$ ;  $R_0$  измеряется в нанометрах. Таким образом, устанавливается связь между  $\Gamma_N$  и  $\gamma_p$ .

### 3. Модель «пустого свободного» объема (модель «ловушки»)

Если область локализации атома Ps рассматривать как сферическую без «сердцевины» (см. рис. 5a) и моделировать взаимодействие атома Ps с окружающей средой прямоугольной сферически-симметричной потенциальной ямой радиуса  $a$  и глубины  $U_0$ , то  $\mathcal{P} = k^2/\alpha(\alpha + aP_0 + k^2/\alpha)$ , где  $k = (2/\hbar)(m_0 E)^{1/2}$ ,  $\alpha = (2/\hbar)[m_0(U_0 - E)]^{1/2}$ ,  $P_0 = (4/\hbar^2)m_0 U_0$ ;  $E$  — энергия атома Ps в яме [65]. В этой модели, учитывая, что  $\mathcal{P} = \gamma_p/\gamma_0$ , и полагая  $E \approx 1/16m_0c^2\Gamma_N$ , параметры ямы (или ловушки атома Ps, если использовать термины модели «захвата позитрония») можно оценить по опытным значениям  $\gamma_p$  и  $\Gamma_N$  так:  $a \approx 0,77x/\Gamma_N$  нм,  $U_0 \approx 3,2 \cdot 10^{-2}(\Gamma_N/y)^2$  эВ, где  $\Gamma_N$  берется в миллирадианах, а  $x$  и  $y$  являются решением системы уравнений

$$y = \sin x, \quad \gamma_p/\gamma_0 = y^3 / [y + x(1 - y^2)^{1/2}]$$

при  $\operatorname{ctg} x < 0$ . При более строгом решении задачи прежде рассчитывается узкая компонента УР и затем определяется ее полуширина. В случае бесконечно глубокой сферически-симметричной прямоугольной потенциальной ямы волновая функция атома  $\text{Ps}$

$$\psi(\mathbf{R}) \sim \sin kR/R,$$

и угловое распределение аннигиляционных  $\gamma$ -квантов имеет вид:

$$N(\theta) \sim \int_{\beta}^{\infty} \left( \frac{\sin z}{\pi^2 - z^2} \right)^2 \frac{dz}{z}; \beta = \frac{m_0 c a}{\hbar} \theta.$$

Численный расчет ширины профиля распределения  $N(\theta)$  на его полувысоте в максимуме дает [72] значение  $\Gamma_N \approx 1,660 \text{ } a^{-1}$  мрад, где  $a$  берется в нанометрах. Обсуждалось также распределение  $N(\theta)$  для сферической ямы конечной глубины [72], а также для прямоугольного потенциального ящика [73]. Определение параметров ямы может быть осуществлено и по форме импульсного распределения  $N(p)$  (см. [15, 67]).

#### 4. Зависимость «позитрониевых параметров» УР и ВР от температуры и давления в полимерах и модель «свободного» объема

Исследования зависимости параметров УР и ВР, связанных с превращениями позитрония, от температуры и давления в различных полимерах в целом подтверждают выводы модели «свободного» объема [1, 2, 57–63, 66, 74–87].

При исследовании [62] зависимости параметров  $\tau_2$  и  $I_2$  долгоживущей компоненты ВР (спектр ВР разлагался на две компоненты) от температуры (до  $200^\circ\text{C}$ ) и давления (до  $6,06 \text{ ГПа}$ ) для ряда веществ установлена зависимость вида

$$\tau_2 \approx \tau_2^0(T) (1 - \eta \Delta V/V_0).$$

Здесь  $\Delta V = V_0 - V$  — изменение объема под действием давления. Определенные по опытным данным значения  $\tau_2^0$  ( $30^\circ\text{C}$ )  $\eta$  равны:

Полимер	Люсит	ПТФЭ	ПС
$\tau_2^0$ ( $30^\circ\text{C}$ ), нс	$1,7 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$
$\eta$	$4,3 \pm 0,9$	$5,0 \pm 0,8$	$4,3 \pm 0,7$

Записывая  $\tau_2^{-1} \approx \mathcal{P}_{\gamma_0}$  (см. формулу (7)) и определяя  $\mathcal{P}$  как вероятность пребывания атома  $\text{Ps}$  за пределами трехмерной прямоугольной потенциальной ямы объемом  $v$ :  $\mathcal{P} \sim v^{-0,87}$ , так что  $\tau_2 \sim v^{0,87}$ , авторы [62] исходят, по существу, из модели «пустого свободного» объема. Отсюда, если принять на основании данных о сжимаемости полимеров долю пустот в несжатых полимерах за 20%, следует [62]

$$\tau_2 = \tau_2^0 (1 - 5 \Delta V/V_0)^{0,87},$$

что соответствует значению  $\eta = 4,35$  в эмпирической зависимости  $\tau_2(V)$ . Расчетное и экспериментальное значения  $\eta$  совпадают в пределах погрешности измерений.

Отношение  $I_2/I_2^0$  в полимерах убывает по мере сжатия вещества, что, однако, не обязательно связано с уменьшением вероятности образования позитрония, а может быть вызвано, согласно модели «захвата позитрония» (см. формулу (6)), соответствующим изменением параметров  $k$ ,  $\lambda_p$  и  $\lambda_{p\gamma}$  ( $k \sim n$ , где  $n$  — число ловушек в единице объема полимера, а  $\lambda_p$  и

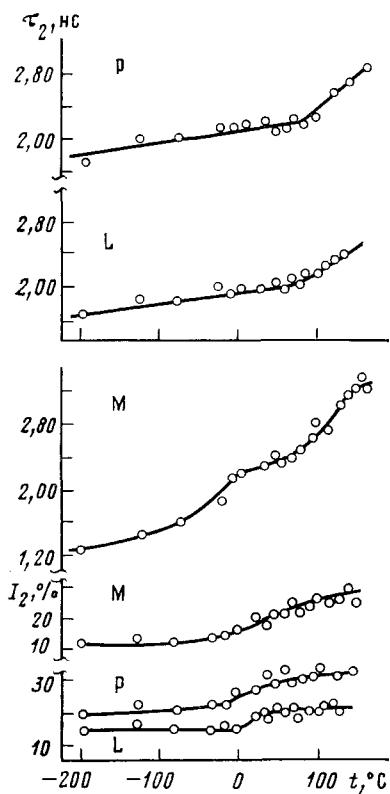


Рис. 6

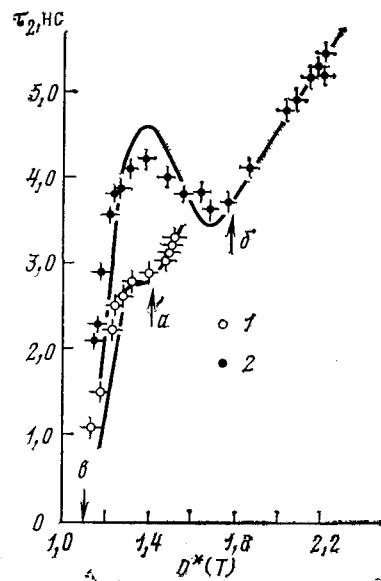


Рис. 8

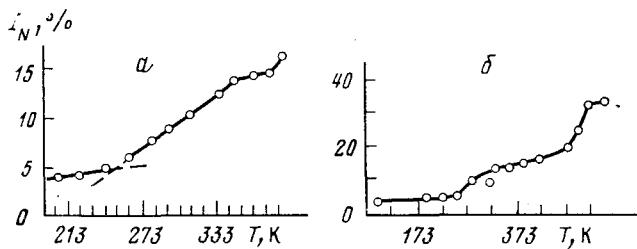


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость параметров долгоживущей компоненты УР (времени жизни  $\tau_2$  и интенсивности  $I_2$ ) в полистироле (P), люсите (L) и полиэтилене «Marlex-50» (M) [76]

Рис. 7. Температурная зависимость интенсивности узкой компоненты УР в полиэтилене высокого давления (a) и тефлоне со степенью кристалличности 64% (б)

Рис. 8. Зависимость времени жизни позитрония  $\tau_2$  от приведенного свободного объема  $v^*(T)$  в полиэтилене (1) и тефлоне (2) [63], точки — опыт, кривые — расчет; а и б —  $v^*(T_m)$ , где  $T_m$  — температура плавления, в — плотная упаковка

$\lambda_{p_0}$  определяются соответственно плотностью полимера и объемом ловушек). С моделью «свободного» объема качественно согласуются также уменьшение  $\tau_2$  в полимерах с понижением температуры и изломы на кривых  $\tau_2(T)$  и  $I_N(T)$  и  $I_2$  в области фазовых и релаксационных переходов [1, 2, 15, 66, 76, 79, 82—86] (см. рис. 6 и 7). Температуры стеклования, определяемые по позитронным данным, несколько ниже найденных другими методами. Это свидетельствует о более высокой чувствительности позитронного метода к изменениям структуры полимера (см. [84, 86]). В области стеклования  $I_2$  практически не зависит от температуры [1, 76, 84, 86], т. е. увеличение размеров микрополостей не сопровождается заметным изменением их количества.

Одной из причин появления изломов на кривых  $\tau_2(T)$  является (колебательное) движение атомов (и молекул) и обусловленные им флюктуации плотности вещества, приводящие к «размазыванию» электронной плотности и, следовательно, к увеличению скорости *pick-off*-аннигиляции ортопозитрония в противоположность эффекту «свободного» объема, обусловленному в данном случае тепловым расширением. Количественно эти эффекты анализировались в работах [63, 70] (названные эффекты «заложены» в модели «свободного» объема Брандта, см. стр. 1901). В полимерах размазывание электронной плотности, а следовательно, и связанное с ним ускорение *pick-off*-аннигиляции позитрония может возникнуть при «включении» подвижности тех или иных кинетических единиц в области температур релаксационных переходов при нагревании полимера (см. [51, 85]).

Спектры ВР в полимерах содержат до трех (или даже до четырех) компонент [24, 63, 87—89] (см. табл. 1). Измерив температурную зависимость параметров ВР в ПЭ и ПТФЭ (а также в глицерине), Брандт и Спирн [63] заключили, что компонента  $\tau_2$  обусловлена *pick-off*-аннигиляцией атомов *o*-Ps в разупорядоченных областях полимера,  $\tau_1$  — аннигиляцией свободных позитронов; локализованные в разупорядоченных областях атомы *p*-Ps и в упорядоченных — атомы *o*-Ps и *p*-Ps дают вклад в компоненту  $\tau_0$ . Заметим, что аналогичная интерпретация спектра ВР была принята авторами модели «захвата позитрония» (см. п. III).

На рис. 8 представлены экспериментальные значения  $\tau_2$  для ПЭ и ПТФЭ и расчетные кривые  $\tau_2(v^*) = 1/\gamma_p(v^*)$ , построенные по формулам (7) и (8) при  $\mu = 2$ ,  $S = 25$  и  $\gamma_m = 1/16$  и  $1/12$  соответственно. Экстраполяция данных рис. 8 к условиям плотнейшей упаковки дает значения  $\tau_2$ , близкие к  $\tau_0$ , что как будто бы подтверждает справедливость предположения о связи  $\tau_0$  с *pick-off*-аннигиляцией позитрония в упорядоченных доменах полимера. В последующей работе [71], в которой изучался спектр ВР в парафинах, включая ПЭ, данная выше интерпретация в целом сохранилась. Вместе с тем допускается, что компонента  $\tau_1$  ВР включает в себе вклад от позитронов, локализованных в разупорядоченных доменах в форме  $A_+$ -центров [90] (см. также [6, 9, 10, 12]); аннигиляция же свободных позитронов дает вклад в компоненту  $\tau_0$ . По Брандту [71], полуширина узкой компоненты УР в парафинах (см. формулу (9))  $\Gamma_N \approx 3,5$  мрад. Такую же величину дает измерение  $\Gamma_N$  для ПЭ [82].

Таким образом, в работах Брандта и др. [63, 71] зависимость параметров ВР (а также УР) от приведенного «свободного» объема в молекулярных веществах, в том числе и полимерах, получила единую трактовку. Между тем необходимо иметь в виду, что в самих экспериментальных данных разных авторов имеются разногласия (ср., например, данные работ [63, 75] и [77]). Возражения встречает также принятное в [63, 71] определение  $\tau_0$  как среднего времени жизни свободных или связанных в  $A_+$ -центрах позитронов (см. стр. 1902). Если по данным работ

ТАБЛИЦА 3

Зависимость параметров ВР в полиэтилене от степени кристалличности ( $\chi$ ) образцов [71] ( $\rho$  — плотность,  $v^*$  — приведенный «свободный» объем)

$\chi, \%$	$10^{-3} \rho, \text{ кг/м}^3$	$v^*$	$\tau_0, \text{ нс}$	$I_0, \%$	$\tau_1, \text{ нс}$	$I_1, \%$	$\tau_2, \text{ нс}$	$I_2, \%$
46	0,917	1,298	0,31	63	0,65	10	2,61	27
51	0,925	1,290	0,33	67	0,81	9	2,67	24
53	0,930	1,280	0,31	69	0,87	9	2,54	22
69	0,948	1,255	0,32	72	0,80	10	2,53	18
80	0,967	1,231	0,34	73	0,75	9	2,54	18

[63, 71] значение  $\tau_0$  в ПЭ и ПТФЭ не зависит от температуры и в ПЭ от степени кристалличности (см. табл. 3), то согласно, например, данным работ [89] (ПТФЭ) и [1, 15, 91] (ПЭ), это не так.

Наконец, необходимо иметь в виду приближенность самой модели «свободного» объема, связанную с выбором формы потенциала взаимодействия атома Ps с окружающей средой, с неопределенностью эффективной для *pick-off*-аннигиляции электронной плотности  $n^*$  (см. формулу (7)), с игнорированием деталей образования и превращений позитрона, предшествующих его локализации (таких, как вероятности образования позитрона в кристаллических и аморфных областях полимера, характер заселения «свободных» объемов атомами Ps — газокинетический или диффузионный и др.), и др.

## V. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ПОЗИТРОНИЯ ОТ СТРУКТУРЫ И СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

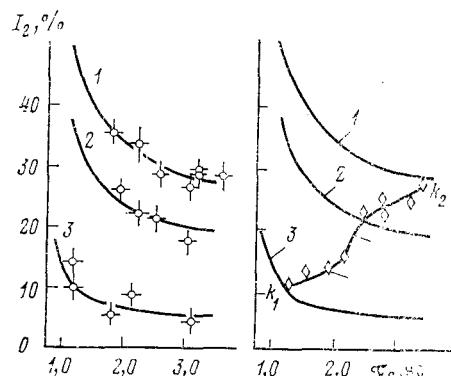
В модели «свободного» объема предполагается по существу, что полная вероятность образования позитрона в молекулярных веществах не зависит от их температуры, состояния и структуры. Однако многочисленные опыты (см., например, [2, 6, 8, 42, 92—96]) по наблюдению образования позитрона в молекулярных веществах (и в ионных соединениях) при переходах кристалл — жидкость, кристалл — стекло, при изменении режима и характера предварительной обработки указывают на обратное. То же самое относится и к полимерам [1, 2, 15, 77, 78, 80, 82—84, 91, 97—101].

В ПТФЭ меньшей кристалличности ( $\sim 44\%$ ) и плотности ( $2,14 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ), получаемом быстрым охлаждением нагретых до  $350^\circ\text{C}$  образцов, интенсивность долгоживущей компоненты  $I_2 \approx 23,8\%$  и сумма  $I_1 + I_2 \approx 33,1\%$  оказались заметно выше, чем в ПТФЭ более высокой кристалличности ( $\sim 76\%$ ) и плотности ( $2,26 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ), получаемом медленным охлаждением:  $I_2 \approx 6,9\%$  и  $I_1 + I_2 \approx 21,9\%$  [89]. Аморфизация ПТФЭ приводит к увеличению на  $6,3\%$  доли узкой компоненты в УР [97].

Более поздние измерения ВР и УР в полимерах (ПЭ, ПТФЭ, ПС, нейлон, люсит) подтвердили чувствительность компонент ВР и УР, связанных с позитронием, к степени кристалличности (см. табл. 3), к конфигурации и конформации молекулярных цепей полимеров (см. [1]). В частности, было обнаружено [100], что при переходе к «монокристаллу» ПЭ узкая компонента в УР практически исчезает. Исследования полимерных систем на основе эпоксидных смол [15, 84, 86] продемонстрировали высокую чувствительность параметров ВР к микроструктуре свободного объема. По мнению авторов [84], позитронный метод в настоящее время, по-видимому, наиболее перспективен для изучения микроструктуры свободного объема полимеров.

Для выяснения природы долгоживущих компонент в молекулярных веществах предпринимались попытки [102—105] использовать комбинированный УР—ВР-метод. Так, авторы [105], исследовавшие этим методом ПТФЭ, заключили, что компонента  $\tau_1$  обусловлена аннигиляцией свободных позитронов (гипотеза Брандта и Спирна [63]) либо позитронов, связанных с молекулами ПТФЭ. По измерениям Керра [44], в ПТФЭ и ПЭ значение  $I_N \approx I_2/3$ . Отсюда автор делает вывод (см. формулу (5)), что только компонента ВР  $\tau_2$  имеет ортопозитрониевую природу. С другой стороны, авторы работ [89, 97, 99] связывают компоненту  $\tau_2$  с *pick-off*-аннигиляцией атомов *o*-Ps в аморфных областях, а  $\tau_1$  — с *pick-off*-аннигиляцией в кристаллических доменах полимера, т. е. считают, что отношение  $I_1/(I_1+I_2)$  может быть мерой кристалличности полимера. Этой же точки зрения придерживаются авторы работ [15, 86, 91]. Не исключено, однако, что в некоторой мере справедливы обе точки зрения на природу компоненты  $\tau_1$ , если допустить возможность образования в полимере позитронно-многоэлектронной системы, которая может быть в той или иной степени позитрониевоподобной. В простейшем случае такой системой может быть позитронно-экситонный комплекс (см. также стр. 1897).

Рис. 9. Диаграммы  $I_2-\tau_2$  для простых неассоциированных жидкостей и аморфных тел, включая полистирол и плавленый кварц (1), частично-кристаллических веществ — поливинилхлорид, полиэтилен, люсит, тefлон (2) и молекулярных кристаллов (3); точки — опыт, линии — расчет; 4 — значения  $\tilde{I}_2$  и  $\tau_2$  для «Marlex-50» в интервале от  $-196^{\circ}\text{C}$  (точка  $k_1$  до  $142^{\circ}\text{C}$  (точка  $k_2$ ))



Авторы работ [106—109] обратили внимание на наличие корреляции между  $I_2$  и  $\tau_2$ : большему времени жизни соответствует меньшая интенсивность, причем точки на диаграмме  $I_2-\tau_2$  располагаются группами, одна из которых соответствует жидкостям, другая — полимерам и третья — кристаллам (см. рис. 9). Согласно моделям «свободного» объема и «захвата позитрония», указанная корреляция обусловлена тем, что  $\gamma_p$  (а, следовательно, и  $\tau_2$ ) определяется элементарным свободным объемом  $v_f$ , а  $I_2 \sim V_f/v_f$ , где  $V_f$  — полный свободный объем. В результате удается получить зависимость вида [107, 108]

$$I_2 = a'(1 + \ln(\tau_2/\tau_c)) / [b + \ln(\tau_2/\tau_c)],$$

где  $a'$ ,  $b$  и  $\tau_c$  — параметры модели, причем  $a' \sim V_f$ . Теоретические кривые на рис. 9 рассчитывались при  $\tau_c = 0,7$  нс,  $b = 0,01$  и  $a' = 3,375$  (кристаллы), 12 (полимеры), 17 (жидкости), 25 (аморфные тела).

Приведем некоторые результаты, полученные [49, 50] с помощью модели «захвата позитрония». Решение системы (6) с опытными значениями параметров ВР для ПТФЭ различной степени кристалличности  $\chi$  [89] дает при  $\chi_1 = 76\%$  величины  $k_1 = (0,32 \pm 0,05) \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  и  $\lambda_{p1} = (2,5 \pm 0,4) \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ , а при  $\chi_2 = 44\%$  значения  $k_2 = (0,67 \pm 0,10) \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  и  $\lambda_{p2} =$

$= (1,7 \pm 0,3) \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ . Вычисленная с использованием этих констант ожидаемая разность  $\Delta I_N = I_N(\chi_2) - I_N(\chi_1)$  интенсивностей узких компонент  $\Delta I_N = (6 \pm 1) \%$  совпадает с измеренной в [97]:  $\Delta I_N (6,3 \pm 0,4) \%$ . Если положить  $k = \sigma \bar{v} n$ , где  $\sigma$  — сечение захвата и  $\bar{v}$  — средняя скорость теплового движения атомов Ps, то при  $n \approx (1 - \chi) n_a$ , где  $n_a$  — объемная плотность ловушек в аморфной области полимера, имеем (если  $n_a$  не зависит от  $\chi$ )  $k_1/k_2 = (1 - \chi_1)/(1 - \chi_2)$ , что подтверждается приведенными выше данными:  $k_1/k_2 \approx 0,48$ ,  $(1 - \chi_1)/(1 - \chi_2) \approx 0,43$ . Если равновесная концентрация ловушек  $n$  в полимере подчиняется закону Аррениуса:  $n \sim$

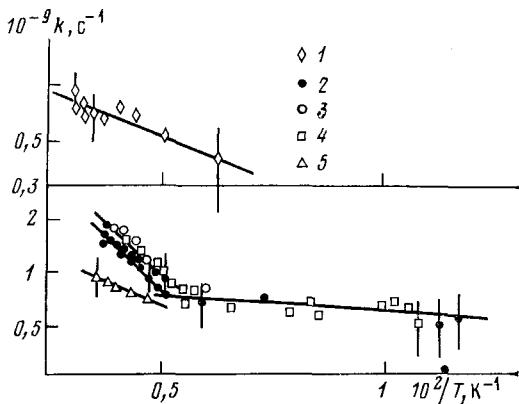


Рис. 10. Зависимость константы скорости  $k$  захвата позитрония от обратной температуры (в пологарифмическом масштабе) в тефлоне (1), полиэтилене (2—4) и глицерине (5), построенные [49] по данным работ [49, 63, 76]

$\sim \exp(-E_a/k_b T)$ , где  $E_a$  — энергия активации образования ловушек, то температурная зависимость скорости захвата будет в основном определяться множителем  $n$  (см. рис. 10). Изменение наклона прямых  $\ln k - 1/T$  при фазовых переходах связано, по-видимому, с изменением энергии активации  $E_a$ .

Используя результаты измерений ВР и УР и модели «пустого свободного» объема (см. стр. 1902) и «захвата позитрония» (см. стр. 1903) авторы [50] оценили радиус ловушки  $a$ , константу скорости захвата  $k$  и объемную плотность ловушек  $n$  в ПЭ высокого давления двух марок — ПЭА (автоклавный реактор) и ПЭТ (трубчатый реактор). Для оценки  $n$  по измеренным значениям  $k$  использовалась зависимость  $\sigma = \pi a^2$ . Для ПЭА  $a = (0,45 \pm 0,05)$  нм,  $k = 1 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  ( $\pm 30\%$ ) и  $n = 0,15 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ ; для ПЭТ  $a = (0,34 \pm 0,05)$  нм,  $k = 4 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  ( $\pm 30\%$ ) и  $n = 1,1 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ .

Температурные эффекты аннигиляции позитронов в полимерах не сводятся лишь к тем, которые обсуждались выше. На параметры ВР ( $I_2$  и  $\tau_2$ ) [1, 84, 110, 111] и УР  $I_N$  [51] существенное влияние оказывает термодеструкция полимера, так как свободные радикалы, возникающие при этом, вызывают дополнительное тушение ортопозитрония (см. стр. 1909). В решении рассматриваемых здесь (и в предыдущей главе) вопросов намечены пока общие подходы; требуется еще большая кропотливая теоретическая и экспериментальная работа для того, чтобы перейти к однозначному количественному использованию результатов измерения параметров ВР и УР в физике и химии полимеров. Небезынтересными с этой точки зрения могут оказаться результаты изучения превращений позитрония в молекулярных [42, 112—115] и жидких кристаллах [116—120], гемоглобине [121], аминокислотах [122], оптических изомерах [122, 123] и т. д. В молекулярных кристаллах на превращения позитрония существенное влияние оказывают фазовые переходы, дефекты структуры, примеси, форма свободного объема. В жидкких кри-

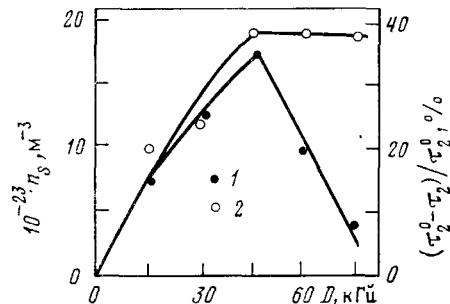
сталлах параметры ВР ( $I_2$  и  $\tau_2$ ) испытывают значительные скачкообразные изменения в точках фазовых переходов, причем при переходах изотропная жидкость  $\rightarrow$  жидккая кристаллическая фаза  $\rightarrow$  кристалл величина  $\tau_2$  (скаккообразно) возрастает для жидких кристаллов с отрицательной диэлектрической анизотропией ( $\epsilon_a < 0$ ) и, наоборот, убывает для жидких кристаллов с  $\epsilon_a > 0$ . В аминокислотах обнаружено различие в значениях  $I_2$  и  $\tau_2$  для D- и L-изомеров, причем знак разностей  $\Delta I_2$  и  $\Delta \tau_2$  для одних аминокислот положителен, для других — отрицателен.

## VI. СУДЬБА ПОЗИТРОНИЯ В ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ

### 1. Тефлон

Время жизни ортопозитрония  $\tau_2$  в ПТФЭ, облученном  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$ , не определяется [124] однозначно концентрацией свободных радикалов  $n_s$  (см. рис. 11). Разрыв C—F- и C—C-связей приводит наряду с образованием свободных радикалов к образованию вакансий на месте атомов фтора или в щели, возникающей в основной полимерной цепочке вследствие некоторого сжатия двух участков после разрыва C—C-

Рис. 11. Относительное уменьшение  $\tau_2$  (1) и изменение концентрации свободных радикалов (2) в тефлоне с ростом дозы облучения  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  (для необлученного образца  $\tau_2^0 = 3.5 \pm 0.2$  нс) [124]



связи [124]. Находясь в этих вакансиях (типа А), позитроний может быть быстро «потушен» соседним непарным электроном (время жизни  $\tau_2' < \tau_2^0$ ). Насыщение по выходу радикалов обусловлено их рекомбинацией, однако щели по месту разрыва C—C-связей при этом сохраняются. Такие щели по-прежнему служат местами (типа В) размещения атомов Ps, но здесь позитроний аннигилирует с временем  $\tau_2'' \approx \tau_2^0$ . Наблюдаемое время жизни ортопозитрония авторы [124] представили в виде:

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{N_0 + N_B}{N_0 + N_A + N_B} \frac{1}{\tau_2^0} + \frac{N_A}{N_0 + N_A + N_B} \frac{1}{\tau_2'}, \quad (10)$$

где  $N_0$  — число вакансий в необлученном полимере,  $N_A$  и  $N_B$  — число вакансий типов А и В. Величины  $N_A$  и  $N_B$  связаны с дозой  $D$ , интенсивностью излучения  $I$ , радиационным выходом образования радикалов  $q$  соотношениями (см. [2])

$$N_A = N_S \frac{\exp(2N_S ID) - 1}{\exp(2N_S ID) + 1}, \quad N_B = qD - N_A,$$

где  $N_S = qI/k_p$ ;  $k_p$  — константа скорости рекомбинации радикалов. Предельное значение  $N_A = N_S$ . Максимальное значение  $\tau_2$  достигается, когда  $N_0 + qD = 1/4N_S \exp(2N_S ID)$ . Если же  $D \rightarrow 0$  или  $D \rightarrow \infty$ , то  $\tau_2 \rightarrow \tau_2^0$ , что и наблюдается на опыте. Необходимо заметить, что формула (10) не соответствует модели «захвата позитрония». По существу, в (10) предпола-

гается, что атом *o*-Ps может испытать с вероятностью  $1/\tau_2^0$ , *pick-off*-аннигиляцию и с вероятностью  $1/\tau_2'$  тушение радикалами.

При разложении спектра ВР не на две, как в [124], а на три компоненты, авторы [125] наблюдали уменьшение самого «долгого времени»  $\tau_2$  и увеличение отношения  $I_1/(I_1+I_2)$  с ростом дозы  $\gamma$ -облучения ПТФЭ. Уменьшение  $\tau_2$ , как и в [124], объясняется в [125] тушением позитрония радикалами, а увеличение отношения  $I_1/(I_1+I_2)$  — возрастанием степени кристалличности ПТФЭ (в соответствии с гипотезой этих же авторов [89], упоминавшейся выше). Более поздние измерения [21, 126—128] подтвердили в целом результаты работ [124, 125] и вместе с тем выявили влияние воздуха на зависимость  $\tau_2$  и  $I_2$  от дозы облучения, однако полученные данные противоречивы (ср., например, [21] и [126]). Кроме того, по измерениям [21], интенсивность  $I_1$  промежуточной компоненты от дозы облучения не зависит (в противоположность данным [125]). Если это так, следовательно, по мнению авторов [21], компонента ВР  $\tau_1$  не связана с *pick-off*-аннигиляцией ортопозитрония и снова возникает вопрос о природе компоненты  $\tau_1$  (см. стр. 1909).

В работах [129, 130] исследовалось влияние  $\gamma$ -облучения на ВР в ПТФЭ в области малых доз (до 30 кГр). Вместе со спектрами ВР изменились спектры ЭПР и ЯМР, плотность и диэлектрическая проницаемость. Установлено влияние на зависимость превращения позитрония в облученном ПТФЭ от дозы облучения таких факторов, как изменение свободного объема, свободных радикалов и кристалличности.

## 2. Полиэтилен

При  $\gamma$ -облучении ПЭ [131] в отличие от ПТФЭ происходит радиационное сшивание цепей, а не их деструкция по С—С-связям. При быстром сшивании не наблюдается сигнала ЭПР. По данным рентгенофазового анализа [131] облучение ПЭ приводит к уменьшению числа и размеров микрокристаллов полимера с соответствующим возрастанием доли аморфных областей малой плотности. Поэтому с точки зрения модели «свободного» объема можно ожидать возрастания времени жизни  $\tau_2$  при облучении ПЭ, что и было действительно обнаружено (см. рис. 12) (в [131] спектр ВР разлагался на две компоненты). Данных относительно  $I_2$  в [131] не приводится.

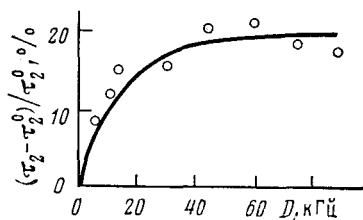


Рис. 12. Относительное  
увеличение  $\tau_2$  в полиэти-  
лене с ростом дозы облу-  
чения  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$   
( $\tau_2^0 = 2,0 \pm 0,2$  нс)  
[131]

Ито и Табата [132] провели измерение ВР в ПЭ, полученном из этилена при высоком давлении методом радиационной полимеризации. Облучение  $\gamma$ -лучами и измерение ВР производилось при  $-78^\circ\text{C}$  в вакууме. В результате удалось «проявить» влияние свободных радикалов на тушение ортопозитрония в ПЭ; между увеличением скорости аннигиляции ортопозитрония  $\lambda_2$  по мере облучения и ростом концентрации спинов  $n_s$  имеет место линейная зависимость, а именно  $\Delta\lambda_2 = \lambda_2 - \lambda_2^0 = k_s n_s$ , где  $k_s \approx 0,22 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/\text{спин} \cdot \text{с}$ . С ростом дозы облучения  $\tau_2$  уменьшается по линейному закону;  $I_2$  остается почти неизменным ( $\approx 30\%$ ). Уменьшение  $\tau_2$  в  $\gamma$ -облученном ПЭ (при низких температурах) авторы [132] объяс-

иают «тушением» ортопозитрония в результате реакции атомов  $\text{o-Ps}$  со свободными радикалами  $\text{R}$ :  $\text{Ps} + \text{R} \rightarrow \text{PsR} \rightarrow 2\gamma$ . Скорость этой реакции на порядок меньше скорости реакции атомов  $\text{o-Ps}$  с акцепторами в растворах. Предполагая, что подвижность атомов  $\text{o-Ps}$  определяется диффузией, Ито и Табата оценили коэффициент диффузии атомов  $\text{o-Ps}$ :  $D_p = (0,58-1,75) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ . Полученное значение  $D_p$  больше, чем для реакции атомов  $\text{o-Ps}$  с ДФПГ в твердом пиридине при  $-78^\circ\text{C}$ , но меньше, чем, например, для диффузии атомов  $\text{o-Ps}$  в окислах металлов.

### 3. Полистирол

Авторы работы [133] не обнаружили влияния  $\gamma$ -облучения (дозы до 250 кГр) ПС ни на  $\tau_2$  ни на  $I_2$ . Однако результаты работы [134] свидетельствуют об обратном. В [134] исследовались высокоплотные образцы ПС низкой кристалличности, получаемые из мономера путем отжига в вакууме при  $70^\circ\text{C}$ . Облучение и измерение ВР проводили при комнатной температуре в вакууме и в воздухе.

Облучение в вакууме (доза 80 кГр) приводит к уменьшению  $I_2$  при измерении ВР в вакууме от  $\sim 33,8\%$  до  $\sim 29,3\%$ ; после отжига облученных образцов при  $70^\circ\text{C}$  в течение 24 ч и измерении ВР в тех же условиях наблюдается восстановление прежнего значения  $I_2$  ( $\sim 33,5\%$ ); измерение же в воздухе дает  $I_2 \approx 30,4\%$ . В воздухе  $I_2$  с ростом дозы облучения уменьшается от  $\sim 34,1\%$  до  $\sim 28,2\%$  при дозе 150 кГр; несколько уменьшается при этом и  $\tau_2$  (от  $2,33 \pm 0,02$  до  $2,25 \pm 0,02$  нс). После отжига восстанавливается прежнее значение  $I_2$ , тогда как  $\tau_2$  остается неизменным (или слегка понижается:  $\tau_2 = 2,23 \pm 0,02$  нс). Изменения  $I_2$ , по-видимому, обусловлены ингибированием образования позитрония в  $\gamma$ -облученном ПС свободными радикалами, а также стабильными кислородными группами ( $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{OH}$ ) — продуктами превращения свободных радикалов в присутствии кислорода (в воздухе) [134]. Нечувствительность  $\tau_2$  к  $\gamma$ -облучению объясняется отсутствием заметных изменений в надмолекулярной структуре (т. е. «свободного» объема).

Облучение ПС нейтронами в тепловой колонне ядерного реактора вызывает сильное уменьшение  $I_2$  (на  $\sim 40\%$  при дозе  $\sim 2,4 \cdot 10^7$  кГр), оставляя неизменной величину  $\tau_2 = 2,2 \pm 0,2$  нс [133]. Нейтронное облучение ПС приводит к разрушению бензольных колец (по данным ЯМР) и к накоплению свободных радикалов (по данным ЭПР). Так что образование позитрония в ПС связано, вероятно, главным образом, с бензольными кольцами [133]; разрушение колец при нейтронном облучении и приводит к уменьшению  $I_2$ . Если, таким образом, атомы  $\text{Ps}$  анигилируют преимущественно в бензольных кольцах, то тушащее влияние свободных радикалов, продуцируемых при облучении вне бензольных колец, будет пренебрежимо мало по сравнению с тушением атомов  $\text{Ps}$  вследствие *pick-off*-аннигиляции с электронами ароматических колец.

Результаты исследования влияния облучения на образование и гибель позитрония в полимерах (как и в других молекулярных веществах [2] и даже в таких веществах, как кварц [10, 92]) качественно подтверждают модель «свободного» объема, роль упорядоченности. Вместе с тем обнаруживается, что в молекулярных твердых телах (помимо цитированных выше работ см. также, например, [1, 15, 110, 111, 135—139]), наряду с *pick-off*-аннигиляцией, существенную роль может играть тушение позитрония свободными радикалами. Этот же вывод следует из анализа результатов измерений параметров ВР и УР в полимерах, подвергаемых термической деструкции, о чем уже упоминалось выше.

Необходимо заметить, что оценка [111] скорости тушения позитронии радикалами в ПВХ дает величину на три-четыре порядка большее, чем наблюдаемая в ПЭ (см. выше):  $k_r \approx 8.4 \cdot 10^{-12}$  кг/спин·с. Свободные радикалы (а также продукты их превращений) могут, по-видимому, выступать не только как тушители, но и как ингибиторы образования позитрония.

#### 4. Тушение позитрония радикалами

Механизмы тушения позитрония свободными радикалами (или стабильными группами — продуктами превращений радикалов) могут быть различными: орто — пара-конверсия, реакции присоединения, окисления и др. Анализ кинетики превращений позитрония с учетом названных механизмов тушения показывает, что увеличение скорости тушения ортопозитрония составляет

$$\Delta\lambda_2 = \lambda_2 - \lambda_2^0 = k = k_r n_s, \quad (11)$$

где  $\lambda_2^0 = \lambda_t^0 + \lambda_p$ ,  $k$  — константа скорости орто — пара-конверсии присоединения, реакции окисления и т. д. В случае орто — пара-конверсии соотношение (11) справедливо, если  $k \ll \lambda_s^0$  и  $\lambda_p \ll \lambda_s^0$ . Орто — пара-конверсия в указанном приближении оставляет неизменной интенсивность долгоживущей компоненты ВР:  $I_2 \approx 3/4P$  и усиливает узкую компоненту УР:

$$I_N \approx \frac{1}{4} P \left( 1 + \frac{3k}{\lambda_2^0 + k} \right).$$

Как уже отмечалось, в  $\gamma$ -облученном ПЭ с ростом  $\lambda_2$  (в соответствии с (11)) по мере накопления свободных радикалов величина  $I_2$  остается практически неизменной [132].

Реакция присоединения ( $Ps + R \rightarrow PsR$ ) ослабляет как долгоживущую компоненту ВР:

$$I_2 = \frac{3}{4} P \left( 1 - \frac{k}{\lambda_p + k + \lambda_{pr}} \right),$$

где  $\lambda_{pr}$  — скорость pick-off-аннигиляции в системе  $PsR$ , так и узкую компоненту УР:

$$I_N \approx \frac{1}{4} P \left( 1 - \frac{k}{\lambda_s^0} \right) \text{ (при } \lambda_p, \lambda_{pr}, k \ll \lambda_s^0).$$

Не исключено, что одновременное уменьшение  $\tau_2$  и  $I_2$  (в наших обозначениях!) при  $\gamma$ -облучении ПС обусловлено реакцией присоединения [134].

В случае реакции окисления ( $Ps + R \rightarrow Re^- + e^+$ ) также происходит одновременное ослабление компонент  $I_2$  и  $I_N$  (например,  $I_N \approx \frac{1}{4} P \left( 1 - \frac{\lambda_p + k}{\lambda_s^0} \right)$ ), однако в отличие от реакции присоединения иначе ведут себя другие параметры ВР.

Каждый вариант тушения позитрония радикалами, таким образом, имеет свои определенные отличительные черты, которые позволяют идентифицировать их по опытным данным. Аналогично могут быть рассмотрены другие механизмы тушения позитрония радикалами. Нетрудно увидеть и возможные пути обобщения с учетом моделей «свободного» объема и «захвата позитрония». Для построения обобщенных моделей,

учитывающих возможность лимитирования скоростей реакций скоростью диффузии атомов Ps и радикалов (и ловушек), можно воспользоваться формализмом, развитым в работах Брандта, Зегера и др. [52—56].

## VII. ЭФФЕКТЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И СОСТАВА

### 1. Эффекты молекулярной массы

При радиационной полимеризации кристаллического мономера N-винилкарбозола ( $C_{15}H_{14}N$ ) параметры ВР ( $\tau_2$  и  $I_2$ ), связанные с ортопозитронием, сложным образом зависят от степени полимеризации [136] (см. рис. 13). Максимуму  $\tau_2$  соответствует точка насыщения полимеризации; дальнейшее облучение приводит к накоплению радикалов — тушителей позитрония, что и обусловливает, по мнению авторов [136], спад  $\tau_2$  в области доз  $\geq 130$  кГ. Аналогичные исследования проводились и на других мономерах [1, 140—143], их результаты свидетельствуют о том, что параметры спектра ВР чувствительны к степени полимеризации и коррелируют с данными ЭПР.

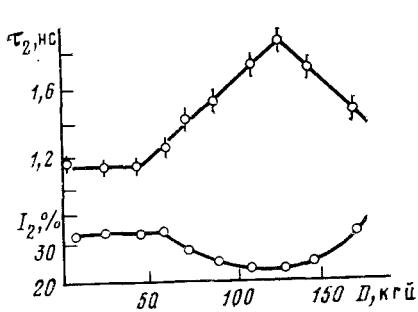


Рис. 13

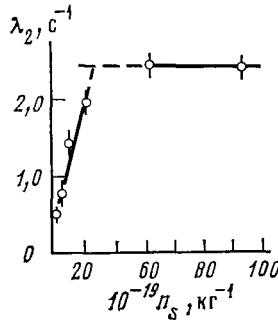


Рис. 14

Рис. 13. Зависимости  $\tau_2$  и  $I_2$  от дозы облучения кристаллического мономера N-винилкарбозола (скорость облучения  $7,2 \cdot 10^2$  Гй/ч) [136]

Рис. 14. Зависимость  $\lambda_2 = \tau_2^{-1}$  от концентрации свободных радикалов  $n_s$ , продуцируемых термической деструкцией при  $150^\circ\text{C}$ , в чистом порошке поливинилхлорида с  $M = 200000$  [111]

Кан [111] подробно исследовал влияние температуры на  $\tau_2$  (а также на  $I_2$ ) в ПВХ, который отличается от полимеров, служивших объектами исследования в большинстве цитированных выше работ, термической нестабильностью. Измерялось долгое время жизни  $\tau_2$ , интенсивность сигнала ЭПР (концентрация свободных радикалов) и уменьшение молекулярной массы в зависимости от времени  $t$  нагревания образцов чистого и пластифицированного ПВХ с различной исходной молекулярной массой при постоянной температуре ( $150^\circ\text{C}$ , а также для сравнения при  $170^\circ\text{C}$ ). Такие факты, как экспоненциальное уменьшение  $\tau_2$  с увеличением продолжительности нагревания (при  $t=7$  сут отношение  $\tau_2/\tau_2^0 \sim 0,2$ ) вместе с экспоненциальным ростом концентрации свободных радикалов и уменьшением молекулярной массы, зависимость скорости указанных изменений от молекулярной массы, температуры и т. д. указывают на то, что тушение позитрония обусловлено свободными радикалами, возникающими при термодеструкции ПВХ.

Кан считает, что тушение позитрония происходит скорее не по механизму *ортопара*-конверсии, а вследствие захвата атомов Ps свободными радикалами (присоединение) или захвата атомом Ps неспаренного электрона свободного радикала с образованием иона Ps (формально этот механизм может быть рассмотрен как реакция присоединения — гл. VI). Доводом в пользу последнего предположения является то обстоятельство, что время жизни  $\tau_2$  в ПВХ достигает минимального значения ( $0,37 \pm 0,05$  нс) при концентрации спинов  $n_s \approx 25 \cdot 10^{19}$  спин/кг и остается неизменным с дальнейшим ростом  $n_s$  (см. рис. 14). Минимальное значение  $\tau_2$  практически равно времени жизни иона Ps относительно аннигиляции (0,35 нс).

Непосредственно зависимость времени жизни позитронов от средней молекулярной массы  $M_w$  наблюдали [144, 145] на примере полипропилена. Для компонент ВР имеет место следующая приближенная зависимость

$$\tau_i = \tau_i^0 - \delta_i \bar{M}_w,$$

где  $\tau_i^0$  и  $\delta_i$  постоянные. Для пропилена  $\tau_0$ , нс =  $0,300 - 0,080 \cdot 10^{-6} \cdot \bar{M}_w$  и  $\tau_2$  нс =  $0,48 \cdot 10^{-6} \cdot \bar{M}_w$ . Авторы [145] пытаются обосновать эту зависимость в терминах модели «свободного» объема.

## 2. Эластомеры

Интересные результаты получены в работах [7, 146—148] при измерении параметров  $\tau_2$ ,  $I_2$  и  $P_{37}$ , характеризующих вероятность образования и тушение позитрония в эластомерах. При переходе от каучука к изопрену и к резине (3% серы) наблюдается уменьшение  $P_{37}$  (отношение  $P_{37}/P_{37}^0$  равно соответственно 3,8, 2,08 и 2,2) и  $I_2$  (50, 13 и 26% соответственно) при почти неизменном  $\tau_2 \approx 2,2$  нс. При переходе к эбониту (32% серы) и к сере  $\tau_2$  падает до  $\sim 0,5 - 0,6$  нс. Более детальное изучение параметров УР и ВР ( $I_N$ ,  $I_2$  и  $\tau_2$ ) в каучуке и его вулканизатах с различным содержанием серы (до 10%) и различными временами вулканизации подтвердило уменьшение  $I_2$  (при этом  $\Delta I_2 \approx 3\Delta I_N$ ; см. формулу (5)) с ростом содержания серы, причем  $I_2$  пропорциональна степени непредельности. С увеличением времени вулканизации значение  $\Delta I_2$  растет симбатно увеличению относительного количества связанной серы.

Авторы работ [15, 84] наблюдали в вулканизированном серой тройном этилен-пропиленовом каучуке при увеличении времени вулканизации корреляцию между плотностью узлов сетки и изменением  $I_2$  (при  $t = 40$  мин величина  $I_2$  уменьшается в  $\sim 2$  раза).

Наблюдаемое уменьшение  $I_2$  от 28% для НК до 8% для НК + 10% S, которому соответствует ослабление узкой компоненты в УР ( $\Delta I_2 \approx \approx 3\Delta I_N$ ) при почти неизменном  $\tau_2$  авторы [146] связывают с ингибированием образования позитрония по мере уменьшения степени непредельности, т. е. доли двойных связей в каучуке (она меняется соответственно от 95 до 74%). Соотношение же  $\Delta I_2 \approx 3\Delta I_N$  указывает на отсутствие химических взаимодействий между атомами Ps и окружающими молекулами и группами и *ортопара*-конверсии (см. стр. 1912). Предполагается, что образование позитрония в каучуке происходит в местах двойных связей путем захвата позитронами  $\pi$ -электронов. Ингибирование образования позитрония возникает, по-видимому, в результате уничтожения тех объемов, где он мог бы образоваться и существовать (по аналогии с влиянием нейтронного облучения ПС на  $I_2$  см. выше). Обнаружено [148] ингибирующее действие на образование позитрония в кау-

чуке нестатистического (микрогетерогенного) распределения вулканических сшивок по сравнению со статистическим (гомогенным). Применив модель «захвата позитрония» (см. стр. 1900) авторы [148] по данным параметров ВР оценили вероятность образования  $P$  и константу скорости захвата ловушками  $k$  позитрония в эластомерах на основе бутадиен-стирольного каучука:  $P \approx 0,6-0,7$ ,  $k \approx (0,6-0,7) \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ . Протяженность области локализации (ловушки) атома Ps в каучуке составляет  $\sim 0,86 \text{ нм}$ , что соответствует расстоянию между группами соседних цепей [51, 146].

### 3. Смеси

Проводились [1] исследования механических смесей гомополимеров ПВХ и ПЭ и графит-сополимеров полиэтилена и 4-винилпиридина. В случае макросмесей (размер зерна более 10 нм) аннигиляционные характеристики смеси являются линейной суперпозицией аннигиляционных характеристик исходных полимеров; в микросмесях подобная связь отсутствует. Предполагается, что в макросмесях позитроний локализуется в той компоненте, в которой он образовался, тогда как в микросмесях он успевает диффундировать в другую компоненту смеси. Изучалось влияние микроструктуры на превращения позитронов и позитрония в наполненных полимерах (ПЭ +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + перлит, полибутадиен + сажа и др.) [15, 86, 91, 149]. В случае наполненного ПЭ удалось выяснить [15, 91] причину упрочнения материала (максимальная степень кристалличности) при определенном содержании наполнителя (35%), а также роль давления и температуры при обработке материала.

Укажем здесь также на работы [150–152], в которых проведено измерение ВР (и УР) в смешанных органических кристаллах, и на работу [81], в которой отмечается, что по данным измерений ВР стеклование сухого нейлона происходит при  $50^\circ\text{C}$ , тогда как при содержании 0,5% воды — при  $30^\circ\text{C}$ , что еще раз свидетельствует о довольно высокой чувствительности позитронного метода. Теория образования и превращений позитронов и позитрония в полимерах сложного состава, в эластомерах, в смесях и композициях отсутствует.

## VIII. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И МАГНИТНОГО ПОЛЕЙ НА ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЗИТРОНОВ И ПОЗИТРОНИЯ В ПОЛИМЕРАХ

### 1. Эффекты электрического поля

Теоретическое исследование образования позитрония в веществе в присутствии электрического поля проводилось в работах [71, 153–155]. Поле, с одной стороны, выводит позитроны за пределы щели Оре (см. гл. III), что приводит к уменьшению вероятности образования позитрония. С другой стороны, «нагревание» медленных позитронов приводит к увеличению выхода позитрония. Относительный вклад того и другого процессов определяется соотношением между сечениями процессов образования позитрония, потери энергии позитронами и аннигиляции позитронов. В слабых полях может преобладать первый из названных эффектов электрического поля и, следовательно, может наблюдаться ингибирование образования позитрония (см. также соображения, высказанные в [156]). В сильных полях преобладает эффект «нагревания» позитронов полем, т. е. увеличение выхода позитрония. Опыты с газами подтверждают в целом эту картину (см. [2, 154, 155]).

Переходя к полимерам, отметим, прежде всего, что в полимерах вероятность образования позитрония, а также скорость тушения позитро-

ния заметно зависят от величины дипольного момента молекул:  $I_2$  и  $\tau_2$ , а также  $P_{37}$  уменьшаются с ростом дипольного момента молекул полимера (см., например, [7, 89, 157]). Так, например, для ПЭ и ПВХ, имеющих почти одинаковые плотности валентных электронов и потенциалы ионизации, но сильно различающихся величиной дипольного момента молекул (0 для ПЭ и  $6,7 \cdot 10^{-30}$  Кл·м для ПВХ) названные величины равны [7]:  $P_{37} = (2,14 \pm 0,3) P_{37}^0$ ,  $I_2 = 22 \pm 2\%$  и  $\tau_2 = 2,1 \pm 0,2$  нс для ПЭ;  $P_{37} = (1,23 \pm 0,15) P_{37}^0$ ,  $I_2 = 13 \pm 2\%$  и  $\tau_2 = 1,23 \pm 0,1$  нс для ПВХ.

Таким образом, в полимерах, как впрочем и в жидкостях [2], с увеличением полярности, т. е. с увеличением дипольного момента молекул, вероятность образования позитрона уменьшается, а скорость *pick-off*-аннигиляции, напротив, растет. Эффект влияния полярности отчетливо проявляется при переходе от каучуков (неполярные соединения) к изопрену (в котором связь  $C-SH$ , приводит к возникновению дипольного момента, равного  $1,7 \cdot 10^{-30}$  Кл·м), резине и эбониту (32% серы) (полярные диэлектрики) [7], от (бутадиенстирольного) каучука со статистическим (гомогенным) распределением вулканизационных сшивок к каучуку с нестатистическим (гетерогенным) распределением вулканизационных сшивок [148].

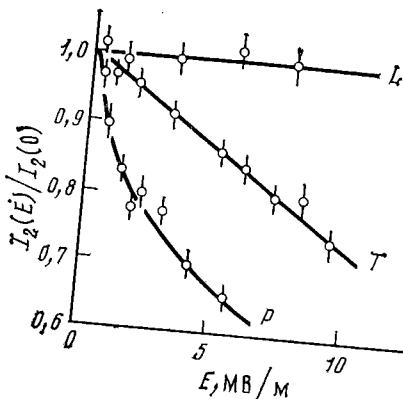


Рис. 15

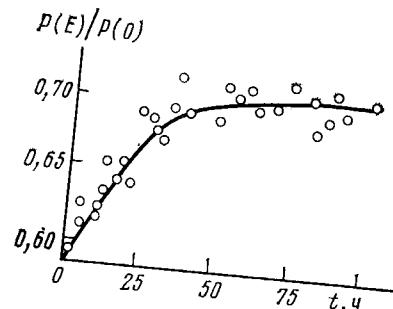


Рис. 16

Рис. 15. Влияние электрического поля на интенсивность долгоживущей компоненты ВР ( $\tau_2$ ) в люсите (L), тefлоне (T) и полиэтилене (P) [159]

Рис. 16. Зависимость вероятности образования позитрона в полиэтилене от времени, прошедшего с момента наложения электрического поля  $E=10$  МВ/м [164]

Электрическое поле диполей может, по-видимому, оказывать влияние не только на вероятность образования позитрона, но и на пространственное распределение позитронов и позитрона в веществе, направляя их (позитроны и атомы  $Ps$ ) к определенным атомным группам (в область повышенной электронной плотности), так что аннигиляция ускоряется. Кроме того, скорость самоаннигиляции и полуширина импульсного распределения атомов  $Ps$  в электрическом поле диполей может существенно измениться [158].

Статические поля до  $E=12$  МВ/м существенно снижают время жизни долгоживущей компоненты в ПТФЭ и ПЭ:  $\tau_2 = \tau_2^0 (1 - \alpha E)$ , где  $\alpha = (9,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-3}$  м/МВ, тогда как в полярных полимерах (люсит, нейлон, ПВХ) подобного действия поля не наблюдается [74]. Отсутствие эффекта влияния электрического поля на  $\tau_2$  в полярных полимерах, по-

видимому, связано с тем, что вблизи электрических диполей, создаваемые ими, поля значительно превышают внешнее поле.

В типично неполярных полимерах, подобных ПЭ и ПТФЭ, вероятность образования позитрония сильно уменьшается с ростом электрического поля (соответственно на 33 и 13% при  $E=5$  МВ/м). В полярных же полимерах (люсит, нейлон, ПВХ) электрическое поле не влияет на вероятность образования позитрония (см. рис. 15) [159] (возможно, по причине, указанной выше при обсуждении  $\tau_2$ ). Аналогичные выводы были сделаны также на основе анализа результатов измерений  $P_{3\gamma}$  в полимерах при наложении статистического электрического поля: для неполярных полимеров  $P_{3\gamma}(E)=P_{3\gamma}(0)(1-\beta E)$ , где  $\beta \approx 0,80$  м/МВ для ПС и  $\beta \approx 0,022$  м/МВ для ПТФЭ [7]. Влияние электрического поля для ПТФЭ и ПЭ исследовалось также в работах [71, 160—166]. Заметим, что результаты работы [160] противоречат предыдущим: влияния поля (на УР) вплоть до 11 МВ/м не наблюдается. Подтверждилось отсутствие эффекта поля в полярных полимерах [71].

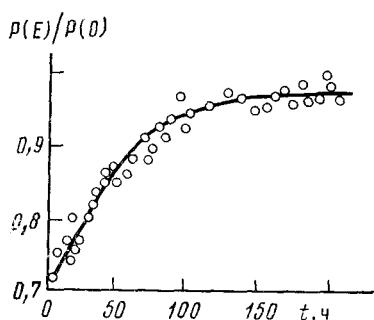


Рис. 17

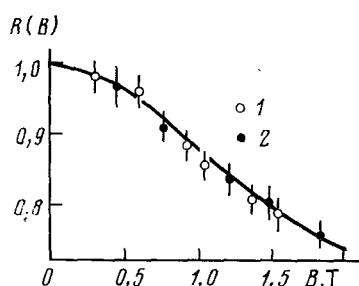


Рис. 18

Рис. 17. Релаксация образования позитрония в полиэтилене после включения электрического поля  $E=10$  МВ/м [164]

Рис. 18. Подавление долгоживущей компоненты ВР магнитным полем в тэфлоне (1) и люсите (2). Точки — опыт, линия — расчет [167]

Авторы работы [164] (см. также [162, 163]) обнаружили временной эффект влияния электрического поля на вероятность образования позитрония в ПЭ. Сразу после наложения поля величина  $P(E)$  резко уменьшается по сравнению с  $P(0)$ , но затем с течением времени отношение  $P(E)/P(0)$  начинает расти с выходом на плато (см. рис. 16). В начальный же момент времени вероятность образования позитрония в ПЭ уменьшается с ростом поля в соответствии с результатами прежних измерений. После выключения поля отношение  $P(E)/P(0)$  не сразу достигает единицы (см. рис. 17). Предполагается [164], что наблюдаемая временная зависимость вероятности образования позитрония в ПЭ при наложении и снятии поля является следствием релаксации эффективного электрического поля  $E(t)$ , действию которого в веществе фактически подвергается атом Ps. Данные рис. 16 и 17 хорошо согласуются с зависимостью  $E(t)$  вида:  $E(t)=E(\infty)+[E(0)-E(\infty)]\exp(-t/\tau)$ . Таким образом, в полимерах наблюдается целый ряд эффектов электрического поля: эффект полярности полимеров, тушение и ингибиование образования позитрония, релаксационные эффекты ингибиования образования позитрония электрическим полем.

## 2. Магнитное тушение позитрония в полимерах

Магнитное поле ( $B$ ) — один из надежных индикаторов для определения количества образовавшегося позитрония в веществе. Наблюдение тушения позитрония магнитным полем является дополнительным источником информации о свойствах позитрония в веществе и, следовательно, о свойствах самого вещества.

В простейшем случае, когда взаимодействие позитрония с окружающей средой сводится к *pick-off*-аннигиляции (см. гл. III) в приближении  $y^2 \ll 1$  ( $y = [(1+x^2)]^{1/2} - 1]/x$ , где  $x = 4\mu_B B/\Delta E$ ,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $\Delta E$  — превышение энергии триплетного подсостояния атома  $Ps$  над энергией синглетного; в вакууме  $\Delta E = 8,4 \cdot 10^{-4}$  эВ), которое справедливо для  $\lambda_p \ll \ll \lambda_s^0$  и полей вплоть до  $B = 2$  Тл, факторы, характеризующие изменение  $P_{31}$ ,  $I_N$  и  $I_2$  в магнитном поле вследствие магнитного тушения позитрония, даются выражениями (см., например, [2, 12, 33, 47, 167—170]):

$$\omega_{31} = P_{31}(B)/P_{31}(0) = 2/3 + 1/3(1-Q)^{-1}, \quad (12)$$

$$\varepsilon(B) = [I_N(B) - I_N(0)]/I_N(0) = Q/(1+Q), \quad (13)$$

$$R(B) = \left[ \int_{\tau_2}^{\infty} p(t) dt \right]_B / \left[ \int_{\tau_2}^{\infty} p(t) dt \right]_0 = \frac{1}{3} (2 + e^{-Q}), \quad (14)$$

где  $Q = y^2 \tau_2 / \tau_s^0$  — параметр магнитного тушения позитрония. В случае еще более слабых полей, когда  $x^2 \ll 1$  ( $x = 0,275 B$ , если  $B$  взято в Тл) можно положить  $Q \approx 0,151 B^2 \tau_2$  ( $B$  в Тл,  $\tau_2$  в нс).

Из соотношений (12) — (14) непосредственно можно видеть характер влияния магнитного поля на измеряемые в опыте характеристики аннигиляции позитрония в веществе: в присутствии магнитного поля уменьшается вероятность З $\gamma$ -аннигиляции (12), усиливается узкая компонента УР (13) и подавляется долгоживущая компонента  $\tau_2$  спектра ВР (14). Результаты наблюдения магнитного тушения позитрония в полимерах [2, 33, 47, 167—169, 171—177] подтверждают выводы теории (см. рис. 18). В работе [178] проведено исследование магнитного тушения позитрония в рамках модели «захвата позитрония».

Авторы работы [177], проанализировав данные измерений фактора  $R(B)$  в ПТФЭ, ПЭ, ПС, ПВХ и нейлоне, пришли к выводу о «деформации» атома  $Ps$  в полимерах (как и в ионных кристаллах [12]). Деформацию атома  $Ps$  в веществе можно охарактеризовать отношением  $\alpha_m = |\psi(0)|_m^2 / |\psi(0)|_0^2$ , где  $|\psi(0)|_m^2$  и  $|\psi(0)|_0^2$  — электронная плотность в «нуле» в атоме  $Ps$  в веществе и в вакууме. В полимерах  $\alpha_m \ll 1$  (см. табл. 4), т. е. атом  $Ps$  имеет тенденцию к «распуханию» [177]. В рамках феноменологической модели взаимодействия позитрония с окружающей средой, предложенной Урбановичем [179], зная параметр  $\alpha_m$ , можно оценить энергию взаимодействия атома с окружающими его в веществе молекулами:  $U$ , эВ =  $-13,6(1 - \alpha_m^{1/2})^2$ . Как и следовало ожидать, в полярных полимерах (ПВХ, нейлон) взаимодействие атома  $Ps$  с молекулами значительно сильнее, чем в неполярных (см. табл. 4).

Влияние магнитного поля на промежуточную компоненту ВР  $\tau_1$  в разных полимерах проявляется неодинаково [177]: в ПТФЭ влияние поля не наблюдается, в ПЭ, ПС и нейлоне — очень слабо, а в ПВХ магнитное тушение компоненты  $\tau_1$  наблюдается отчетливо. Поэтому можно

ТАБЛИЦА 4

Параметры «деформации» ( $\alpha_m$ ) и энергия  
взаимодействия ( $U$ ) атома Ps с окружающей  
средой в полимерах

Вещество	$\alpha_m$ [162]	$-U$ , эВ
Тефлон	$1,00 \pm 0,09$	0
Полиэтилен	$0,71 \pm 0,04$	0,16
Полистирол	$0,80 \pm 0,06$	0,07
Поливинилхлорид	$0,060 \pm 0,08$	0,35
Нейлон	$0,56 \pm 0,4$	0,44

предполагать (см. гл. V), что компонента  $\tau_1$  обусловлена таким позитронным состоянием, которое в той или иной мере позитрониевоподобно. Необходимо отметить, что данных по влиянию полей на параметры УР, ВР и  $P_{3\gamma}$  еще сравнительно мало, часто они носят отрывочный характер. Такие данные необходимы для уточнения наших представлений о механизмах превращений позитронов и позитрония в полимерах и, как уже отмечалось, для перехода от «качественной» информации, которую поставляет указанный метод, к количественной.

\* \* \*

К настоящему времени накоплен довольно обширный экспериментальный материал о свойствах позитронов и позитрония в полимерах, и мы можем если не количественно, то во всяком случае качественно, объяснять результаты измерений. Имеющиеся данные позволяют уверенно утверждать, что позитроны хорошо «чувствуют» полимеры, и поэтому, действительно, позитронный метод может стать ценным дополнением к уже существующим методам физики и химии полимеров. Конечно, еще много неясного и даже противоречивого как в экспериментальных результатах, так и в их интерпретации. Почти отсутствуют данные, полученные одновременно всеми методами наблюдения аннигиляции позитронов (УР, ВР, УР-ВР,  $P_{3\gamma}$  и др.) на одних и тех же образцах — образцах с хорошо известной историей. Нет строгой количественной теории ряда наблюдаемых явлений. Тем не менее фронт работ и число исследователей ширится, совершенствуется техника и методика эксперимента, ведутся теоретические исследования; можно надеяться, что позитронный метод позволит решать многие задачи физики и химии полимеров и других веществах [180].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hamielec A. E., Eldrup M., Mogensen O., Jansen P. J. *Macromol. Sci., Ser. C*, 1973, v. 9, p. 305.
2. Гольданский В. И. Физическая химия позитрона и позитрония. М.: Наука, 1968.
3. Седов В. Л. Успехи физ. наук, 1968, т. 94, с. 417.
4. Dekhtyar I. Ya. *Czech. J. Phys.*, 1968, v. 188, p. 1509.
5. Арифов У. М., Арифов П. У. Физика медленных позитронов. Ташкент: ФАН, 1971.
6. Бартенев Г. М., Цыганов А. Д., Прокопьев Е. П., Варисов А. З. Успехи физ. наук, 1971, т. 103, с. 339.
7. Атомные системы и аннигиляция позитронов. Ред. Арифов У. А., Арифов П. У. Ташкент: ФАН, 1972.
8. Бартенев Г. М., Варисов А. З., Гольданский В. И., Прокопьев Е. П., Цыганов А. Д. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 585.
9. West R. N. *Adv. Phys.*, 1973, v. 22, p. 263.

10. Варисов А. З., Мокрушин А. Д., Прокопьев Е. П. Химия высоких энергий, 1974, т. 8, с. 368; Деп. в ВИНИТИ № 59—74 (1974).
11. Воробьев С. А. Прохождение бета-частиц через вещество. М.: Атомиздат, 1975.
12. Варисов А. З., Арефьев К. П., Воробьев А. А., Кузнецов Ю. Н., Прокопьев Е. П. Позитроны в конденсированных средах. Деп. в ЦНИИ «Электроника», ДЭ-2317, 1977, 489 с.
13. Позитронсодержащие системы и позитронная диагностика. Ред. Арифов У. А. Ташкент: ФАН, 1978.
14. Андреева В. Ф., Доленко А. В., Егиазаров Б. Г., Землеруб Л. А. Приборы и техн. эксперим., 1978, № 5, с. 7.
15. Шантарович В. П. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1979.
16. Brandt W., Paulin R. Phys. Rev., Ser. B, 1977, v. 15, p. 2511.
17. Dirac P. A. M. Proc. Cambr. Phil. Soc., 1930, v. 26, p. 261, p. 376.
18. Ли Чжан. Ж. эксп. теор. физики. Вестн. ЛГУ, 1958, № 4, с. 160.
19. Stewart A. T. Canad. J. Phys., 1957, v. 35, p. 168.
20. Cova S., Zappa L. J. Phys., Ser. B, 1968, v. 1, p. 795.
21. Hsu F. H., Hadley J. H. Phys. Letters, Ser. A, 1971, v. 34, p. 317.
22. Bussolati C., Cova S., Zappa L. Nuovo Cimento, Ser. B, 1967, v. 50, p. 256.
23. Coulson C. A., Duncanson W. E. Proc. Cambr. Phil. Soc., 1941, v. 37, p. 55, 67, 100.
24. Coulson C. A. Ibid., 1941, v. 37, p. 74.
25. Duncanson W. E. Ibid., 1941, v. 37, p. 397.
26. Duncanson W. E., Coulson C. A. Ibid., 1941, v. 37, p. 406.
27. Kerr D. P., Chuang S. Y., Hogg B. G. Mol. Phys., 1965, v. 10, p. 13.
28. Chuang S. Y., Hogg B. G. Canad. J. Phys., 1967, v. 45, p. 3895.
29. Holt W. H., Chuang S. Y., Cooper A. M., Hogg B. G. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 5147.
30. Chuang S. Y., Holt W. H., Hogg B. J. Canad. J. Phys., 1968, v. 46, p. 2309.
31. Chuang S. Y., Hogg B. J. Nuovo Cimento, Ser. B, 1968, v. 63, p. 1.
32. Colombino P., Fiscella F. Ibid., 1968, v. 58, p. 381.
33. Colombino P., Fiscella F. Ibid., 1971, v. 3, p. 1.
34. Бучихин А. П., Соболев Б. В., Шантарович В. П. Теор. и эксперим. химия, 1974, т. 10, с. 108.
35. Mogensen O. E. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 998.
36. Tao S. J. Appl. Phys., 1976, v. 10, p. 67.
37. Tao S. J. In: IV Int. Conf. on Positron Annihilation. Helsingør Denmark, 1976, part 2, p. G4.
38. Mogensen O. E. Ibid., part 1, p. R10.
39. Shantarovich V. P. Ibid., part 1, p. R11.
40. Anisimov O. A., Molin Yu. N. Ibid., part 1, p. G31.
41. Бяков В. М., Гольданский В. И., Кевдина И. Б., Шантарович В. П. ДАН СССР, 1977, т. 234, с. 86.
42. Goworek T., Rybka C. Phys. Status Solidi, Ser. b, 1977, v. 81, p. 565.
43. Stewart A. T. Phys. Rev., 1955, v. 99, p. 594.
44. Kerr D. P. Canad. J. Phys., 1974, v. 52, p. 935.
45. Berko S., Hereford F. L. Rev. Mod. Phys., 1956, v. 28, p. 299.
46. Telecki V. L., Sens J. C., Yovanovitch D. D., Warshaw S. D. Phys. Rev., 1956, v. 104, p. 867.
47. Bertolacini M., Bussolati C., Zappa L. Phys. Rev., Ser. A, 1965, v. 139, p. 696.
48. Mogensen O., Eldrup M. Ris. Rept., 1977, № 366, p. 102.
49. Бартенев Г. М., Бучихин А. П., Гольданский В. И., Цыганов А. Д. ДАН СССР, 1974, т. 217, с. 3.
50. Бартенев Г. М., Бучихин А. П., Ванин А. Л., Лялина Н. М., Тихомиров В. А., Цыганов А. Д. Высокомолек. соед., сер. А, 1975, т. 17, с. 1535.
51. Филиппев А. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Калинин: КГУ, 1979.
52. Brandt W., Paulin R. Phys. Rev., Ser. B, 1972, v. 5, p. 2430.
53. Brandt W. Appl. Phys., 1974, v. 5, p. 1.
54. Frank W., Seeger A. Ibid., 1974, v. 3, p. 61.
55. Seeger A. Ibid., 1974, v. 4, p. 183; 1975, v. 7, p. 85, 257.
56. Swiatkowski W. Nukleonika, 1979, v. 24, p. 219.
57. Bell R., Graham R. Phys. Rev., 1953, v. 90, p. 644.
58. de Zafra R., Joyner W. Ibid., 1958, v. 112, p. 19.
59. Stump R. Bull. Amer. Phys. Soc., 1957, v. 2, p. 173.
60. Walcale P. R. Phys. Rev., 1955, v. 100, p. 738.
61. Brandt W., Berko S., Walker W. Ibid., 1960, v. 120, p. 1289.
62. Wilson R. K., Johnson P. O., Stump R. Ibid., 1965, v. 129, p. 291.
63. Brandt W., Spirn I. Ibid., 1966, v. 142, p. 231.

64. Brandt W., Fahs J. H. *Ibid.*, Ser. B, 1970, v. 2, p. 1425.

65. Бартенев Г. М., Варисов А. З., Гольданский В. И., Мокрушин А. Д., Цыганов А. Д. Физ. тв. тела, 1970, т. 12, с. 3154.

66. Ogata A., Tao S. J. J. *Appl. Phys.*, 1970, v. 41, p. 4261.

67. Бучихин А. П., Гольданский В. И., Татур А. О., Шантарович В. П. Ж. эксп. теор. физики, 1971, т. 60, с. 1136.

68. Мокрушин А. Д., Левин Б. М., Гольданский В. И., Цыганов А. Д., Бардышев И. И. Ж. физ. химии, 1972, т. 46, с. 643.

69. Татур А. О. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1972.

70. Chuang S. Y., Tao S. J. *Canad. J. Phys.*, 1973, v. 51, p. 820.

71. Brandt W., Wilkenfeld J. W. *Phys. Rev.*, 1975, v. 12, p. 2579.

72. Hernandez J. P., Choi S.-J. *Ibid.*, 1969, v. 188, p. 340.

73. Herlach D., Heinrich F. *Helv. Phys. Acta*, 1970, v. 43, p. 491.

74. Bisi A., Fasana A., Zappa L. *Phys. Rev.*, 1961, v. 124, p. 1487.

75. Fabri G., Germagnoli E., Randone G. *Ibid.*, 1963, v. 130, p. 204.

76. Groseclose B. C., Loper G. D. *Phys. Rev.*, Ser. A, 1965, v. 137, p. 939.

77. Kelly T. M., Canter K. F., Roellig L. O. *Phys. Letters*, 1965, v. 18, p. 115.

78. Loper G. D., Wayne J. P., Cilles J. W. *Phys. Letters*, Ser. A, 1969, v. 30, p. 403.

79. Stevens J. R., Mao A. C. J. *Appl. Phys.*, 1970, v. 41, p. 4273.

80. Jain P. C., Bhatnagar S., Gupta A. J. *Phys.*, Ser. C, 1972, v. 5, p. 2156.

81. Chuang S. Y., Tao S. J., Wilkenfeld J. M. J. *Appl. Phys.*, 1972, v. 43, p. 737.

82. Зеленев Ю. В., Варисов А. З., Филиппев А. И. Высокомол. соед. сер. А, 1976, т. 18, с. 1885.

83. Зеленев Ю. В., Филиппев А. И. Физ. тв. тела, 1976, т. 18, с. 1368.

84. Гринев В. Г., Есинов Ю. К., Жердев Ю. В., Мусаелян И. Н., Соломенник В. Д., Татур А. О., Шантарович В. П., Шарковский В. А., Шишкин А. В. Пластмассы, 1977, № 10, с. 54.

85. Chuang S. Y., Tao S. J., Wang T. T. *Macromolecules*, 1977, v. 10, p. 713.

86. Mogensen O. E., Jacobson F., Pethrick R. A. *Polymer*, 1979, v. 20, p. 1034.

87. Spirn I., Brandt W., Present G., Schwaizschild A. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1964, v. 9, p. 394.

88. Sunyar A. W. *Ibid.*, 1964, v. 9, p. 399.

89. Tao S. J., Green J. H. *Proc. Phys. Soc.*, 1965, v. 85, p. 463.

90. Brandt W. *Appl. Phys.*, 1974, v. 5, p. 1.

91. Белоев Г. П., Дьячковский Ф. С., Мусаелян И. Н., Новокшонова Л. А., Татур А. О., Шантарович В. П., Шишкин А. В. Пластмассы, 1977, № 10, с. 50.

92. Бартенев Г. М., Цыганов А. Д., Варисов А. З., Прокопьев Е. П. Ж. экспер. теор. физики, 1970, т. 58, с. 1904.

93. Paul A., Singru R. M., Singh K. P. *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 4277.

94. Hautojarvi P., Lehtusoksa I., Jauho P., Komppa V., Pajanne E. *Sol. Status Commun.*, 1974, v. 15, p. 1859.

95. James P. F., Paul A., Singru R. M., Dauwe C., Dorikens-Vanpraet L., Dorikens M. J. *Phys.*, Ser. C, 1975, v. 8, p. 393.

96. Singh K. P., West R. N., Paul A. *Ibid.*, 1976, v. 9, p. 305.

97. Mackenzie I. K., McKee B. T. A. *Canad. J. Phys.*, 1966, v. 44, p. 435.

98. Khan M. N. G. A., Carswell D. J., Bell J. *Phys. Letters*, Ser. A, 1969, v. 29, p. 237.

99. Stevens J. R., Edwards M. J. J. *Polym. Sci.*, Ser. C, 1970, v. 30, p. 297.

100. Варисов А. З., Миндяров Х. Г., Овчинников А. И. В кн.: Материалы научной конференции. БГ ПИ, Бирск, 1973, с. 97.

101. Усманов Д. И., Негматов С. С., Цыганов А. Д. Сб. научных трудов Ташкентского политехн. ин-та, 1977, № 221, с. 52.

102. Fabri G., Germagnoli E., Randone G. *Phys. Letters*, 1962, v. 3, p. 6.

103. McGervey G., Valters V. F. *Phys. Rev. Letters*, 1964, v. 13, p. 408.

104. Hsu F. H., Wu C. S. *Ibid.*, 1967, v. 18, p. 889.

105. McGervey G., Valters V. F. *Phys. Rev.*, Ser. B, 1970, v. 2, p. 2421.

106. Chandra G., Kulkarni V. G., Lagu R. G., Thosar B. V. *Phys. Letters*, Ser. A, 1967, v. 25, p. 368.

107. Thosar B. V., Kulkarni V. G., Lagu R. G., Chandra G. *Ibid.*, 1969, v. 28, p. 760.

108. Thosar B. V., Kulkarni V. G., Lagu R. G., Chandra G. *Ibid.*, 1970, v. 33, p. 129.

109. Thosar B. V., Lagu R. G., Kulkarni V. G., Chandra G. *Phys. Status Solidi*, Ser. B, 1973, v. 55, p. 415.

110. Khan M. N. G. A. *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 50, p. 3639.

111. Khan M. N. G. A. *J. Phys. Ser. D*, 1970, v. 3, p. 663.

112. Kajcsos Zs., Dezsi J., Horvath D. *Appl. Phys.*, 1974, v. 5, p. 53.

113. Goworek T., Rybka C. *Phys. Status Solidi*, Ser. B, 1977, v. 83, p. K91.

114. Goworek T., Rybka C., Wawryszczuk J. *Ibid.*, 1977, v. 84, p. K49; v. 95, p. K113.

115. *Wawryszczuk J., Skorzynski Z., Goworek T., Rybka C.* Acta phys. polon., Ser. A, 1978, v. 53, p. 479.

116. *Cole G. D., Walker W. W.* J. Chem. Phys., 1955, v. 24, p. 1692.

117. *Bhide V. G., Malhotra B. D., Jain P. C.* Sol. State Commun., 1978, v. 28, p. 295.

118. *Kajcsos Zs., Dezsi I.* Wiss. Beitr. M.-Luther-Univ. Halle-Wittenberg, 1978, № 21, S. 140.

119. *Walker W. W.* Appl. Phys., 1978, v. 16, p. 433.

120. *Bhide V. G., Malhotra B. D., Jain P. C.* Phys. Letters, Ser. A, 1979, v. 71, p. 99.

121. *Jain P. C., Pacholi S. C., Gupta M. M.* Indian J. Biochem. Biophys., 1973, v. 10, p. 85.

122. *Dézsi I., Horvath D., Kajcsos Z.* Chem. Phys. Letters, 1974, v. 24, p. 514.

123. *Garay A. S., Keszthelyi L., Demetr I., Hrasko P.* Ibid., 1973, v. 23, p. 549.

124. *Chandra G., Kulkarni V. G., Lagu R. G., Patanakar A. V., Thosar B. V.* Phys. Letters, 1965, v. 16, p. 40.

125. *Green J. H., Tao S. J.* Brit. J. Appl. Phys., 1965, v. 16, p. 981.

126. *Khan M. N. G. A., Carswell D. J., Bell J. J.* Phys., Ser. D, 1968, v. 1, p. 1833.

127. *Khan M. N. G. A.* Nucl. Sci. Appl Ser. A, 1969, v. 5, p. 40.

128. *Hsu F. H., Hadley J. H.* Chem. Phys. Letters, 1970, v. 7, p. 465.

129. *Bhatki K. S., Pradham S. D., Thosar B. V.* См. [37], part 2, p. G22.

130. *Bhatki K. S., Pradham S. D., Thosar B. V.* Phys. Status Solidi, Ser. a, 1978, v. 47, p. 691.

131. *Chandra G., Kulkarni V. G., Lagu R. G., Thosar B. V.* Phys. Letters, 1965, v. 19, p. 201.

132. *Ito Y., Tabata Y.* См. [37], part 2, p. G23.

133. *Thosar B. V., Kulkarni V. G., Lagu R. G., Chandra G.* Phys. Letters, 1966, v. 21, p. 647.

134. *Hsu F. H., Hadley J. H.* См. [37], part 2, p. G21.

135. *Tao S. J., Green J. H.* J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 4007.

136. *Tabata Y., Ito Y., Oshina K.* Rept. Progr. Polymer Phys. Japan, 1968, v. 11, p. 489.

137. *Shantarovich V. P., Mogensen O. E., Goldanski V. I.* Phys. Letters, Ser. A, 1970, v. 31, p. 485.

138. *Hadley J., Hsu F.* Chem. Phys. Letters, 1972, v. 12, p. 291.

139. *Hsu F. H., Robinson M. O., Hankla R. H.* Phys. Letters, Ser. A, 1975, v. 55, p. 69.

140. *Ogata A., Tabata Y., Hamaguchi H.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40 p. 2205.

141. *Ito Y., Yamashita H., Tabata Y., Oshimo K.* Rept. Progr. Polymer Phys. Japan, 1969, v. 12, p. 477.

142. *Ito Y., Katsura S., Tabata Y.* J. Polym. Sci., Ser. A-2, 1971, v. 9, p. 1525.

143. *Ito Y., Okuda K., Tabata Y.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 1764.

144. *Tao S. J., Chuang S. Y.* Bull. Amer. Phys. Soc., 1969, v. 14, p. 407.

145. *Chuang S. Y., Tao S. J.* J. Appl. Phys., 1973, v. 44, p. 5171.

146. *Арифов У. А., Арифов П. У., Вассерман С. Н., Дубровинский Ю. М., Ильянов А. З., Киреев В. А., Котов А. А.* В кн.: Физические явления при бомбардировке твердого тела атомными частицами, т. 2. Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1974, с. 165.

147. *Arifov U. A., Arifov P. U., Vasserman S. N., Dontsov A. A., Ilyasov A. S.* См. [37], part 2, p. G27.

148. *Арифов У. А., Арифов П. У., Вассерман С. Н., Донцов А. А., Ильясов А. Д.* ДАН СССР, 1977, т. 234, с. 1291.

149. *West D. H. D., McBrierty V. J., Delaney C. F. G.* Appl. Phys., 1978, v. 18, p. 85.

150. *Walker W. W.* См. [37], part 2, p. G25.

151. *Walker W. W.* Mol. Cryst. Liquid. Cryst., 1977, v. 43, p. 45.

152. *Goworek T., Rybka C., Wawryszczuk J.* Phys. Status Solidi, Ser. b, 1978, v. 89, p. 253.

153. *Teutsch W. B., Highes V. W.* Phys. Rev., 1956, v. 103, p. 1266.

154. *Brandt W., Feibus H.* Ibid., 1968, v. 174, p. 454.

155. *Brandt W., Feibus H.* Phys. Rev., 1969, v. 184, p. 277.

156. *Mogensen O. E.* Appl. Phys., 1975, v. 6, p. 3.

157. *Bisi A., Fasana A., Gatti E., Zappa L.* Nuovo Cimento, 1961, v. 22, p. 266.

158. *Bardsley J. N., Brandt W., Dupasquier A., Junker B. R.* Phys. Rev., Ser. B, 1976, v. 13, p. 4175.

159. *Bisi A., Bisi F., Fasana A., Zappa L.* Phys. Rev., 1961, v. 122, 1709.

160. *Patterson T. M., Stewart A. T.* In: Positron Annihilation. Ed. Stewart A. T., Roelig L. N. Y.—London: Acad. Press, 1967, p. 349.

161. *Stevens J. R., Lichtenberger P. C.* Phys. Rev. Letters, 1972, v. 29, p. 166.

162. *Bisi A., Gamborini G., Zappa L.* Letters Nuovo Cimento, 1975, v. 13, p. 479.

163. *Bertolaccini M., Bisi A., Gamborini G., Padovini G., Zappa L.* См. [37], part 2, p. G20.

164. *Bertolaccini M., Bisi A., Gamborini G., Padovini G., Zappa L.* Appl. Phys., 1977, v. 12, p. 93.

165. *Bertolaccini M., Bisi A., Gamborini G., Zappa L.* Ibid., 1978, v. 17, p. 203.

166. *Heinrich F.* Helv. Phys. Acta, 1978, v. 51, p. 433.

167. *Bisi A., Florentini A., Gatti E., Zappa L.* Phys. Rev., 1962, v. 128, p. 2195.

168. *Fabri G., Poletti G., Randone G.* Phys. Rev., Ser. A, 1964, v. 135, p. 80.

169. *Goldanski V. I.* См. [160], р. 183.
170. *Falciglia F., Iaci G., Lo Savio M., Turissi E.* Canad. J. Phys., 1973, v. 51, p. 2270.
171. *Page L., Heinberg M., Wallace J., Trout T.* Phys. Rev., 1955, v. 99, p. 665.
172. *Page L., Heinberg M.* Ibid., 1956, v. 102, p. 1545.
173. *Warshaw S. D.* Ibid., 1957, v. 108, p. 913.
174. *Freytag D., Ziock K.* Z. Phys., 1958, B. 153, S. 124.
175. *Bisi A., Fiorentini A., Zappa L.* Phys. Rev., Ser. A, 1964, v. 134, p. 328.
176. *Fiorentini A.* Phys. Letters, Ser. A, 1967, v. 25 p. 401.
177. *Bertolaccini M., Bisi A., Gamborini G., Zappa L.* J. Phys., Ser. C, 1974, v. 7, p. 3827.
178. *Барисов А. З., Набиуллина Ф. М.* Опт. и спектр., 1979, т. 46, с. 448.
179. *Урбанович С. И.* Ж. эксп. теор. физики, 1970, т. 58, с. 641
180. *Прокопьев Е. П.* Введение в теорию позитронных процессов в полупроводниках и ионных кристаллах. Деп. в ЦНИИ «Электроника», РА—2837, 1979, 389 с.

Бирский государственный педагогический  
институт