



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ
ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

ОТДЕЛЕНИЕ ПРОБЛЕМ
РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ,
НАНОФИЗИКИ И
ИНФОРМАЦИОННЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ

РЭНСИТ:

**РАДИОЭЛЕКТРОНИКА.
НАНОСИСТЕМЫ.
ИНФОРМАЦИОННЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ.**

2020, том 12, № 1

ОСНОВАН В 2009 г. - печатное издание
С 2014 г. - печатное и сетевое издание
ВЫХОДИТ ТРИ РАЗА В ГОД
МОСКВА

Главный редактор

Грачёв В.И.

grachev@cplire.ru

Зам.гл. редактора

Илюшин А.С., д.ф.-м.н., МГУ

Зам. гл. редактора

Губин С.П., д.х.н., ИОНХ РАН

Ответственный секретарь

Беляев Р.В., к.ф.-м.н., ИРЭ РАН

belyaev@cplire.ru

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Андреев А.В., д.ф.-м.н., МГУ

Бушуев В.А., д.ф.-м.н., МГУ

Гуляев Ю.В., д.ф.-м.н., акад.РАН, ИРЭ

Дмитриев А.С., д.ф.-м.н., ИРЭ РАН

Илюшин Я.А., д.ф.-м.н., МГУ

Козарь А.В., д.ф.-м.н., МГУ

Колесов В.В., к.ф.-м.н., ИРЭ РАН

Корнилова А.А., к.ф.-м.н., МГУ

Макаров В.А., д.ф.-м.н., МГУ

Окотруб А.В., д.ф.-м.н., ИНХ СО РАН

Орешко А.П., д.ф.-м.н., МГУ

Петров И.Б., д.ф.-м.н., ч.-к. РАН, МФТИ

Потапов А.А., д.ф.-м.н., ИРЭ РАН

Русаков В.С., д.ф.-м.н., МГУ

Сигов А.С., д.ф.-м.н., акад.РАН, МИРЭА

Силонов В.М., д.ф.-м.н., МГУ

Солдатов Е.С., к.ф.-м.н., МГУ

Фетисов Ю.К., д.ф.-м.н., МИРЭА

Цепелев А.Б., д.ф.-м.н., ИМЕТ РАН

Черепенин В.А., д.ф.-м.н., ИРЭ РАН

Верона Э., DrSci, Италия

Кавазое Е., DrSci, Япония

Кадыржанов К.К., DrSci, Казахстан

Мак Кен Питер Пауль, DrSci, США

Сангаа Дэлег, DrSci, Монголия

Скиртач А., DrSci, Бельгия

Энхтор А., DrSci, Монголия

ISSN 2218-3000

Журнал зарегистрирован в Министерстве связи и
массовых коммуникаций Российской Федерации.
Свидетельство ПИ №ФС77-38976 от 02.03.2010 г.

Все права защищены. Никакая часть этого издания
не может быть воспроизведена в какой-либо форме
без письменного разрешения издателя.

©РАЕН 2020

АДРЕС РЕДАКЦИИ:

125009 МОСКВА, РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ,
ул. Моховая, 11, корп. 7, к. 218-219,
тел. +7 495 629 3368, факс 495 629 3678 Грачеву В.И.
Отделено в типографии "Гверской Печатный Двор",
г. Тверь 170100, ул. Московская, 82.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ К ВЫПУСКУ

КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА РАН ПО
ИЗУЧЕНИЮ СТРУКТУРЫ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ

Родникова М.Н. 3

НАНОСИСТЕМЫ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА ЖИДКОСТЕЙ И ФЛУКТУАЦИИ

Мартьянов Г.А. 9

ТЕРМОДИНАМИКА И НИЖНЯЯ ГРАНИЦА РАЗМЕРОВ ЕЕ

ПРИМЕНИМОСТИ

Товбин Ю.К. 17

СТРУКТУРНАЯ И ДИНАМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

Маленков Г.Г. 29

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА ВОДЫ И ЕЕ АРГОНО-ПОДОБНОЕ
УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Маломуж Н.П. 39

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВОДОРОДНОГО СВЯЗЫВАНИЯ И ИХ
ПРОЯВЛЕНИЕ В КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКЕ

Новаковская Ю.В. 49

ОПИСАНИЕ СЕТКИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В ЖИДКОМ 3-АМИНО-1-
ПРОПАНОЛЕ МЕТОДАМИ ТЕОРИИ ГРАФОВ И ПЕРКОЛЯЦИИ

Агаян Г.М., Балабаев Н.К., Родникова М.Н. 61

ОПИСАНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ МОЛЕКУЛ В

КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЯХ ВОДЫ ПРИ ПОМОЩИ КВАРТЕРНИОНОВ

Волошин В.П., Наберухин Ю.И. 69

СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВОДЫ В РАСТВОРАХ
СОЛЕЙ И ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И РАДИОЯРКОСТНЫЕ

ХАРАКТЕРИСТИКИ

Лященко А.К. 81

МЕХАНИЗМЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО
ЛБДА

Хамзин А.А., Попов И.И., Лунев И.В., Гринбаум А.М., Фельдман Ю.Д. 87

ПОЛЯРИМЕТРИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ УГЛЕВОДОВ: КОРРЕЛЯЦИЯ С ДРУГИМИ МЕТОДАМИ

Орлова А.В., Кононов А.О. 95

РАСТВОРЕННЫЙ КИСЛОРОД И АТОМ ПОЗИТРОНИЯ В ЖИДКИХ
СРЕДАХ

Степанов С.В., Боков А.В., Илюхина О.В., Бяков В.М. 107

ВЫЯВЛЕНИЕ КАНЦЕРОГЕННЫХ И АНТИКАНЦЕРОГЕННЫХ СВОЙСТВ
ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ПОЗИТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Бяков В.М., Степанов С.В. 115

ВОДА В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ

Ревина А.А. 129

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ДЕКРЕМЕНТ Д.И. МЕНДЕЛЕВА В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ ЛЮЦИГЕНИНА

Ревина А.А., Кузьмин В.И., Тытик Д.А., Бусев С.А., Гадзаов А.Ф., Высоцкий В.В.,

Суворова О.В. 135

ПЕРСПЕКТИВЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ С

ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСТОЧНИКОВ ДЛЯ

АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЁНОК НА ПОВЕРХНОСТИ

МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Асадчиков В.Е., Волков Ю.О., Нурдин А.А., Рощин Б.С., Тихонов А.М. 145

ЭФФЕКТ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ФОТОТОКА В НАНОСТРУКТУРИРОВАННОМ
АНОДИРОВАННОМ ДИОКСИДЕ ТИТАНА И ИЗМЕНЕНИЕ ЕГО

ФОТОАКТИВНОСТИ МУЛЬТИСЛОЙНЫМИ ПОЛИИОННЫМИ СБОРКАМИ

Рыжков Н.В., Юрова В.Ю., Брежнева Н.Ю., Уласевич С.А., Скорб Е.В. 153

ПЕРЕХОД В СТЕКЛО В ДВУМЕРНОЙ СИСТЕМЕ С ПОТЕНЦИАЛОМ С
ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ КРИВИЗНОЙ

Фомин Ю.Д., Цюк Е.Н., Рыжков В.Н. 161

МЕТОДОЛОГИЯ НАУКИ

УРОВНИ АКТИВНОСТИ В ПРИРОДЕ

Чайковский Ю.В. 167

DOI: 10.17725/rensit.2020.12.107

Растворенный кислород и атом позитрония в жидких средах

^{1,2}Степанов С.В., ¹Боков А.В., ¹Илюхина О.В., ^{1,3}Бяков В.М.

¹Институт теоретической и экспериментальной физики им. А.И. Алиханова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», <http://www.itep.ru/>

Москва 117218, Российская Федерация

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, <http://msu.ru/>

Москва 119991, Российская Федерация

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, <https://muctr.ru/>

Москва 125047, Российская Федерация

E-mail: stepanov@itep.ru, av.bokov@yandex.ru, ilyukhina@itep.ru, byakov@itep.ru

Поступила 06.02.2020, рецензирована 14.02.2020, принята 18.02.2020

Аннотация. Экспериментально исследовано взаимодействие атома позитрония с молекулярным кислородом, растворенным в жидкостях (изооктан, циклогексан, изопропанол, вода). Для изменения концентрации растворенного кислорода жидкости барботировались аргоном, кислородом и воздухом. Для интерпретации позитронных аннигиляционных временных спектров использовалось их разложение на три убывающие со временем экспоненты, описывающие аннигиляцию пара-позитрония, свободных позитронов и орто-позитрония. Определены значения суммарной константы скорости реакций окисления позитрония ($\text{Ps} + \text{O}_2 \rightarrow \text{e}^+ + \text{O}_2^+$) и его спиновой конверсии (орто-Ps \leftrightarrow пара-Ps).



Ключевые слова: позитрон, аннигиляция, окисление, орто-пара конверсия, O_2 , трековые процессы
УДК 539.124.6+541.6

Благодарности. Экспериментальная часть настоящей работы была выполнена на установках центра коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.itep.ru>) НИЦ «Курчатовский институт» ИТЭФ.

Для цитирования: Степанов С.В., Боков А.В., Илюхина О.В., Бяков В.М. Растворенный кислород и атом позитрония в жидких средах. РЭНСИТ, 2020, 12(1):107-114; DOI: 10.17725/rensit.2020.12.107.

Dissolved oxygen and positronium atom in liquid media

Sergey V. Stepanov, Alexander V. Bokov, Olga V. Ilyukhina, Vsevolod M. Byakov

National Research Centre "Kurchatov Institute" - ITEP, <http://www.itep.ru/>

Moscow 117218, Russian Federation

E-mail: stepanov@itep.ru, av.bokov@yandex.ru, ilyukhina@itep.ru, byakov@itep.ru

Received February 06, 2020; peer reviewed February 14, 2020; accepted February 18, 2020

Abstract. The interaction of positronium (Ps) with molecular oxygen dissolved in liquids (isooctane, cyclohexane, isopropanol and water) is experimentally investigated. For variation of the O_2 concentration the liquids were bubbled with Ar, air and O_2 . For interpretation of the lifetime annihilation spectra a simple deconvolution of the spectra into three exponentials decaying in time was used. These exponents correspond to para-positronium, free positron and ortho-positronium annihilations. The total reaction rate constant of the Ps atom with dissolved oxygen (which is the sum of two - ortho-para-conversion ($\text{Ps} \rightarrow \frac{1}{4} \text{p-Ps} + \frac{3}{4} \text{o-Ps}$) and oxidation ($\text{Ps} + \text{O}_2 \rightarrow \text{e}^+ + \text{O}_2^+$) reaction rate constants) is obtained for each liquid.

Keywords: positron, annihilation, oxidation, ortho-para conversion, O_2 , track processes

UDC 539.124.6+541.6

Acknowledgments. The experimental part of this work was carried out at the facilities of the KAMIKS Center for Collective Use (<http://kamiks.itep.ru>) of the Scientific and Research Center "Kurchatov Institute" of ITEP.

For citation: Sergey V. Stepanov, Alexander V. Bokov, Olga V. Ilyukhina, Vsevolod M. Byakov. Dissolved oxygen and positronium atom in liquid media. RENSIT, 2020, 12(1):107-114; DOI: 10.17725/rensit.2020.12.107.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (108)
 2. ЭКСПЕРИМЕНТ (109)
 3. ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИЯ И ОКИСЛЕНИЕ ПОЗИТРОНИЯ ПРИ НАЛИЧИИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА (109)
 4. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В ИССЛЕДОВАННЫХ ЖИДКОСТЯХ (110)
 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНЫХ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ АТОМА ПОЗИТРОНИЯ С КИСЛОРОДОМ (111)
 6. ВЫВОДЫ (113)
- ЛИТЕРАТУРА (113)

1. ВВЕДЕНИЕ

Помимо многочисленных приложений позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) в материаловедении (дефектоскопия, исследования свободного объема), она оказывается полезной и для изучения внутритрековых радиолитических процессов в химии, радиобиологии и медицине [1]. Это связано с тем, что позитрон, обладая сразу после своего рождения большой кинетической энергией (1 МэВ), сначала сам формирует трек, создавая громадное число ион-электронных пар вдоль своего пути, а затем сам же «исследует» конечный участок трека с наибольшей плотностью ионизаций. При этом типичные времена жизни позитронных состояний (0.1-10 нс) по порядку величины совпадают с характерными временами трековых процессов в молекулярных средах.

В большинстве непроводящих сред термализованный e^+ с большой вероятностью образует атом позитрония (Ps), связанное состояние e^+ и e^- , легчайший аналог атома водорода. Образование Ps происходит на конечном участке трека e^+ (в так называемом позитронном блоке) в результате комбинации термализованного позитрона с одним из трековых электронов. В зависимости от ориентации спинов e^+ и e^- атом Ps может возникать либо в парасостоянии (p-Ps) со спином, равным нулю, либо в ортосостоянии (o-Ps) со спином, равным единице [2].

В большинстве молекулярных жидкостей времена жизни o-Ps в десятки раз короче его времени жизни в вакууме (142 нс) и

составляют несколько нс. Это происходит вследствие так называемого pick-off процесса, когда позитрон, входящий в состав o-Ps, претерпевает 2γ -аннигиляцию с одним из ближайших молекулярных электронов, спин которого антипараллелен спину позитрона. Но и за такое время своего существования атом o-Ps успевает вступить в химические реакции не только с внутритрековыми продуктами радиолитического распада (в воде это гидратированные электроны, H_3O^+ , OH-радикалы), но и с растворенными веществами, например, с молекулярным кислородом, O_2 [3].

Соседствующая с Ps молекула O_2 , обладая магнитным моментом, способна инициировать процесс орто-пара конверсии Ps ($o\text{-Ps} \rightarrow p\text{-Ps} \rightarrow 2\gamma$), который приводит к сокращению наблюдаемого времени жизни o-Ps. Помимо этого возможен и процесс окисления позитрония $Ps + O_2 \rightarrow e^+ + O_2^+$, также укорачивающий время жизни o-Ps. Разделить эти две реакции не всегда возможно.

В настоящей работе мы представляем результаты ПАС экспериментов в органических жидкостях (изооктан, циклогексан, изопропанол) и в воде с целью определения констант скоростей реакций (окисление, конверсия) атома Ps с растворенным кислородом.

В последнее время интерес к явлению сокращения времени жизни (тушения) позитрония при его взаимодействии с растворенным O_2 возрос в связи с так называемым «кислородным эффектом», известным в радиобиологии. Оказывается, избыток кислорода способствует искоренению раковой опухоли в результате реакций с участием активных форм O_2 , тогда как недостаток кислорода защищает здоровые ткани. Однако, воспользоваться этим обстоятельством при радиотерапии оказывается не так просто: если насыщать кровь кислородом, то он не поступает в клетки опухоли, поскольку в опухоли мало кровеносных сосудов и капилляров. Раковые клетки постоянно живут в условиях кислородного голодания и поэтому устойчивы к облучению. Тем не менее эффект сказывается при тестировании здоровых и раковых тканей живых организмов методами позитронной аннигиляционной спектроскопии [4].

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Использованные реактивы приобретались в компании «Русский химик» www.rushim.ru и имели марку «эталонный». В отличие от предшествующих исследований [5-8] для удаления растворенного O_2 мы отказались от применения freeze-thaw метода, чтобы избежать опасности повреждения источника позитронов при замораживании и вакуумировании. Кислород удалялся из жидкой фазы посредством ее барботирования аргоном. Для более точного определения значений констант скорости реакции Ps с O_2 мы также проводили барботирование жидкостей воздухом и чистым кислородом (с целью увеличения концентрации O_2 в жидкой фазе). Использовались химически чистые аргон и кислород. Газы дополнительно очищались посредством предварительной продувки через сухую щелочь KOH , а затем через наносито Metrohm 0.3 нм, предварительно выдержанное в течение 24 часов в форвакууме при $250^\circ C$. Очищенный газ подавался в герметический стеклянный пузырек – виалу с исследуемой жидкостью. Ввод/вывод газа осуществлялся с помощью двух длинных медицинских игл, плотно вставленных в крышку виалы. За одну секунду из иглы выдувались от одного до трех пузырьков газа.

Источник позитрона представлял собой 10-ти мм титановую шайбу толщиной 0.2 мм, центральная часть которой (6 мм в диаметре) с двух сторон была запаяна 10 мкм титановыми фольгами. Между ними находился герметизированный активный порошок тетрахлорида титана, содержащий изотоп ^{44}Ti активностью 7.5 МБк (мегабеккерелей). В виале внутри жидкости источник позитронов фиксировался с помощью тонкого зажима из нержавеющей стали. Сам зажим также был плотно закреплен в крышке виалы.

Вклад позитронов, проаннигилировавших в материале источника позитронов, определялся в ходе независимых измерений временных аннигиляционных спектров так называемых реперных (чистых, хорошо отождествленных) образцов Al , Si , Fe и W . Из этих измерений было найдено, что вклад источника составляет 13% и описывается в свою очередь тремя экспоненциально убывающими экспонентами:

$I_1 = 32\%$, $t_1 = 0.15$ нс; $I_2 = 50\%$, $t_2 = 0.38$ нс; $I_3 = 18\%$ и $t_3 = 1.8$ нс.

Временные аннигиляционные спектры регистрировались при комнатной температуре с помощью двух гамма-детекторов (сцинтилляторы BaF_2) и блоков наносекундной электроники фирмы ORTEC. Временное разрешение установки составляло 280 пс. Спектры записывались последовательно в течение каждого часа. Суммарное число старт-стоп совпадений в каждом спектре составляло около 0.9 млн. Полученные спектры анализировались в рамках 3-х экспоненциального разложения [9].

3. ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИЯ И ОКИСЛЕНИЕ ПОЗИТРОНИЯ ПРИ НАЛИЧИИ РАСТВОРЕННОГО O_2

Сразу после своего рождения в результате радиоактивного превращения $^{44}Ti \rightarrow ^{44}Sc \rightarrow ^{44}Ca$ позитрон обладает большой кинетической энергией (около 1 МэВ), но затем, спустя время порядка 10 пс, благодаря ионизационному торможению его энергия уменьшается до тепловой. В молекулярных средах на конечном участке трека позитрона в результате взаимодействия e^+ с одним из электронов, выбитым им в ходе своего ионизационного торможения, с заметной вероятностью происходит образование связанной e^+e^- пары (квазисвободного позитрония). По прошествии 50-100 пс пара трансформируется в локализованное в нанопузырьке состояние. Традиционный подход к обработке временных аннигиляционных спектров в жидкостях не рассматривает столь короткие времена. Тогда система уравнений, описывающих трансформацию позитронных состояний, выглядит следующим образом:

$$\dot{n}_p(t) = \frac{\lambda_{opc}}{4} n_o - \lambda_p n_p, \quad \lambda_p = \lambda_{2\gamma} + \lambda_{po}, \quad n_p(0) = \frac{P_{Ps}}{4}, \quad (1)$$

$$\dot{n}_+(t) = -\lambda_+ n_+ + \lambda_{ox} n_o, \quad n_+(0) = 1 - P_{Ps}, \quad (2)$$

$$\dot{n}_o(t) = -\lambda_o n_o, \quad \lambda_o = \lambda_{po} + \frac{\lambda_{opc}}{4} + \lambda_{ox}, \quad n_o(0) = \frac{3P_{Ps}}{4}. \quad (3)$$

Здесь $n_+(t)$, $n_o(t)$ и $n_p(t)$ – вероятности обнаружить позитрон, атом позитрония, локализованный в пузырьке соответственно в орто- и пара-состоянии, λ_+ – скорость аннигиляции сольватированных позитронов, λ_{po} – скорость pick-

off аннигиляции Ps, а $\lambda_{ox} = k_{ox}c_{O_2}^{(L)}$ и $\lambda_{opc} = k_{opc}c_{O_2}^{(L)}$ – скорости окисления и орто-пара конверсии, соответственно. Они зависят от концентрации $c_{O_2}^{(L)}$ молекулярного кислорода O_2 в жидкой фазе и констант скоростей этих реакций. $\lambda_{2\gamma} \approx 8 \text{ нс}^{-1}$ – скорость 2γ -аннигиляции p-Ps. В приведенных уравнениях мы пренебрегли конверсией из пара- в ортосостояние, поскольку p-Ps очень быстро аннигилирует на 2 фотона. Величина P_{Ps} имеет смысл вероятности образования атома Ps в пузырьковом состоянии. Уравнения (1-3) легко решаются:

$$n_+(t) = (1 - P_{Ps})e^{-\lambda_+t} + \frac{3P_{Ps}}{4} \cdot \frac{\lambda_{ox}}{\lambda_+ - \lambda_o} (e^{-\lambda_o t} - e^{-\lambda_+ t}), \quad (4)$$

$$n_p(t) = \frac{P_{Ps}}{4} e^{-\lambda_p t} + \frac{3P_{Ps}}{4} \cdot \frac{\lambda_{opc}/4}{\lambda_p - \lambda_o} (e^{-\lambda_o t} - e^{-\lambda_p t}), \quad (5)$$

$$n_o(t) = \frac{3P_{Ps}}{4} e^{-\lambda_o t}, \quad \lambda_o = \lambda_{po} + \frac{\lambda_{opc}}{4} + \lambda_{ox}. \quad (6)$$

В результате получается, что временной аннигиляционный спектр состоит из трех экспонент:

$$\begin{aligned} C_{2\gamma}(t) &\propto \lambda_+ n_+ + \lambda_p n_p + \lambda_o n_o = \\ &= \lambda_p I_1 e^{-\lambda_p t} + \lambda_+ I_2 e^{-\lambda_+ t} + \lambda_o I_3 e^{-\lambda_o t}, \\ I_1 &= \frac{P_{Ps}}{4} - \frac{3P_{Ps}}{4} \cdot \frac{\lambda_{opc}/4}{\lambda_p - \lambda_o}, \\ I_2 &= 1 - P_{Ps} - \frac{3P_{Ps}}{4} \cdot \frac{\lambda_{ox}}{\lambda_+ - \lambda_o}, \\ I_3 &= \frac{3P_{Ps}}{4} \left[\frac{\lambda_{po}}{\lambda_o} + \frac{\lambda_+}{\lambda_o} \frac{\lambda_{ox}}{\lambda_+ - \lambda_o} + \frac{\lambda_p}{\lambda_o} \frac{\lambda_{opc}/4}{\lambda_p - \lambda_o} \right], \\ I_1 + I_2 + I_3 &= 1, \quad \tau_1 = \frac{1}{\lambda_p}, \quad \tau_2 = \frac{1}{\lambda_+}, \quad \tau_3 = \frac{1}{\lambda_o}. \end{aligned} \quad (7)$$

Обычно при фитировании временных спектров величины I_1 , I_2 , I_3 , τ_1 , τ_2 , τ_3 рассматриваются как подгоночные параметры. Типичный вид временных аннигиляционных спектров приведен на **рис. 1**. Приведенные спектры отвечают барботированию изookтана аргонном, воздухом и кислородом. На спектрах показан постоянный фон случайных совпадений, а также вклад аннигиляции позитронов в материале источника. Для удобства сравнения все спектры нормированы на 1 млн событий.

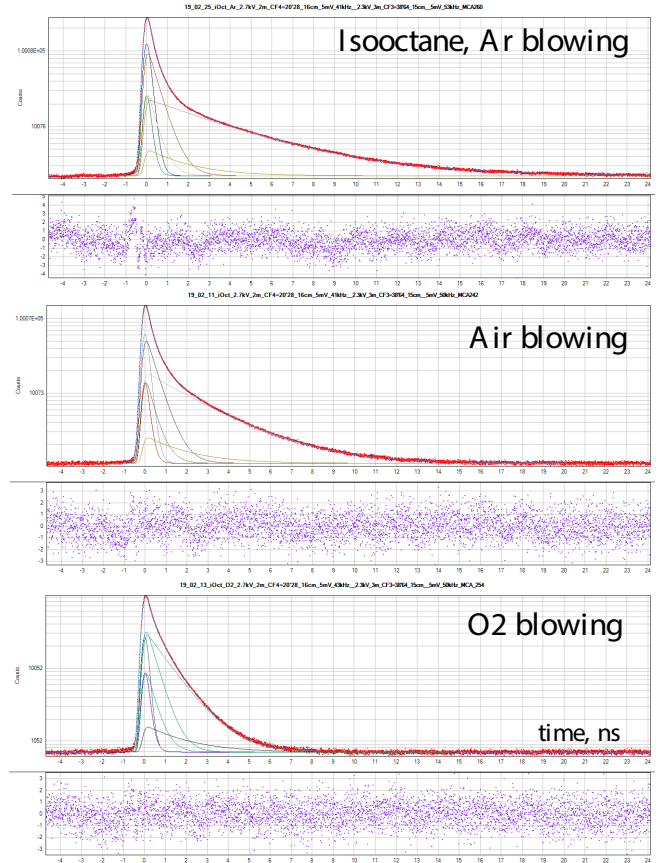


Рис. 1. Влияние присутствия растворенного O_2 на форму временных аннигиляционных спектров в изookтане.

В **Таблице 1** приведены результаты такого трехэкспоненциального разложения спектров, измеренных нами в изookтане, циклогексане, изопропанол и воде до и после продувки через эти жидкости аргона, кислорода и воздуха. Отличие полученных величин, отвечающих случаям без продувки и с продувкой воздухом, дает представление о реальной погрешности полученных данных. Отметим, что все найденные нами времена жизни e^+ и o-Ps хорошо согласуются с результатами предшествующих измерений [5, 6], сделанных с деаэрированными жидкостями.

4. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННОГО O_2 В ИССЛЕДОВАННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Растворимости газа часто выражают с помощью коэффициента Оствальда L , представляющего собой отношение концентрации газа в газовой фазе к его концентрации в жидкости. $L = c_{O_2}^{(L)} / c_{O_2}^{(G)}$ (в некоторых статьях коэффициент Оствальда определяется как $c_{O_2}^{(G)} / c_{O_2}^{(L)}$). Растворимость также выражают в терминах мольной доли x . Она

Таблица 1

Параметры трехэкспоненциального разложения временных аннигиляционных спектров в изначально аэрированных жидкостях (изооктане, циклогексане, изопропаноле, воде), а также после их последующего барботирования аргоном, кислородом и воздухом при комнатной температуре.

Жидкость	$I_1, \%$	$\tau_1, \text{пс}$	$I_2, \%$	$\tau_2, \text{нс}$	$I_3, \%$	$\tau_3, \text{нс}$	$\lambda_0 = 1/\tau_3, \text{нс}^{-1}$
Изооктан							
Продувка Ar	24.6	148(1)	32.3(1)	0.45(1)	43.1(1)	4.01(1)	0.249(3)
Продувка воздухом	21.8	145(1)	34.4(2)	0.45(1)	43.8(1)	2.51(1)	0.398(5)
До продувки	22.6	149(1)	32.7(1)	0.46(1)	44.7(1)	2.546(3)	0.393(2)
Продувка O ₂	14	116(3)	31(1)	0.43(1)	55(2)	1.077(6)	0.929(6)
Циклогексан							
Продувка Ar	25	165(2)	38.9(4)	0.44(1)	36.1(4)	3.26(4)	0.307(12)
Продувка воздухом	23.9	165(2)	40.1(4)	0.45(1)	36.1(4)	2.515(40)	0.398(16)
Продувка O ₂	17.4	141(2)	44.3(4)	0.43(1)	38.4(4)	1.42(4)	0.703(29)
Изопропанол							
Продувка Ar	21.7	194(3)	56(1)	0.44(2)	22.5(1)	3.75(10)	0.267(26)
Продувка воздухом	21	193(3)	56(1)	0.44(2)	22.5(10)	3.2(1)	0.313(30)
Продувка O ₂	16	173(4)	61(1)	0.43(2)	22.9(8)	1.905(10)	0.525(6)
Вода							
Продувка Ar	31	213(4)	44(4)	0.44(2)	25(4)	1.833(16)	0.546(9)
Продувка воздухом	25	194(3)	49(1)	0.42(2)	25.5(1)	1.802(15)	0.555(9)
Продувка O ₂	7	200(3)	47(4)	0.42(1)	26(3)	1.746(14)	0.573(8)

равна отношению числа молей растворенного вещества к суммарному числу молей всех веществ в единице объема раствора.

При барботаже жидкости чистым кислородом его парциальное давление в газовой фазе равно 1 атм. Соответственно, его концентрация равна $c_{O_2}^{(G)} \approx 1/24.1$ моль/литр, поскольку при 20°C 1 моль идеального газа занимает объем 24.1 литра. Концентрации O₂ в интересующих нас жидкостях легко находятся, поскольку для них известны значения коэффициентов Оствальда (Таблица 2): $L = c_{O_2}^{(L)} / c_{O_2}^{(G)}$. При продувке воздуха через жидкость концентрация O₂ в газовой фазе меньше в 0.21 раза: $c_{O_2}^{(G)} = 0.0087$

моль/литр (поскольку 0.21 атм – парциальное давление O₂ в воздухе). Во столько же раз понижается и концентрация O₂ в жидкой фазе.

В условиях наших экспериментов при барботаже аргона через жидкость растворенный в ней кислород полностью удалялся примерно за 2 часа.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНЫХ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ АТОМА Ps С O₂

Если пренебречь влиянием на судьбу о-Ps внутритрековых реакций окисления и конверсии в результате его взаимодействия с продуктами радиолитической среды, то в присутствии растворенного

Таблица 2

Значения коэффициентов Оствальда $c_{O_2}^{(L)} / c_{O_2}^{(G)}$ концентрации O₂ в жидкостях после их продувки кислородом и воздухом при комнатной температуре (20°C) и давлении 1 атм. Значения величин k_{Ps+O_2} и λ_{po} получены с помощью фитирования данных, показанных на рис. 2 с помощью уравнения (8).

Жидкость	$c_{O_2}^{(L)} / c_{O_2}^{(G)}$	$c_{O_2}^{(L)}, \text{М}$ продувка O ₂ $c_{O_2}^{(G)} = 0.0415 \text{ М}$	$c_{O_2}^{(L)}, \text{М}$ продувка воздухом $c_{O_2}^{(G)} = 0.0415 \text{ М}$	$k_{Ps+O_2}, \text{М}^{-1}\text{с}^{-1}$	$\lambda_{po}, 1/\text{нс}$
Изооктан	0.362 [10]	0.0148	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$4.50(6) \cdot 10^{10}$	0.25(1)
	0.3725 [11]	0.0154			
Циклогексан	0.27 [10, 12]	0.0112	$2.35 \cdot 10^{-3}$	$3.51(7) \cdot 10^{10}$	0.31(1)
Изопропанол	0.2463 [11]	0.010	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$2.61(6) \cdot 10^{10}$	0.26(1)
Вода	0.0334 [10]	0.00139	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$1.86(10) \cdot 10^{10}$	0.55(2)

кислорода время жизни o -Ps определяется только pick-off аннигиляцией e^+ с одним из электронов близлежащих молекул, спин которого противоположен спину позитрона. При наличии кислорода o -Ps может также исчезать как вследствие конверсии в пара-состояние, так и вследствие окисления (потери электрона):

$$\lambda_o(c_{O_2}^{(L)}) = \lambda_{po} + \frac{\lambda_{opc}}{4} + \lambda_{ox} = \lambda_{po} + k_{Ps+O_2} \cdot c_{O_2}^{(L)}, \quad (8)$$

$$k_{Ps+O_2} = \frac{k_{opc}}{4} + k_{ox}.$$

Наши экспериментальные данные для $\lambda_o(c_{O_2}^{(L)})$ при разных концентрациях O_2 в жидкостях сведены в Таблицу 1. Аппроксимируя эти зависимости с помощью соотношения (8), можно определить значения суммарной константы скорости k_{Ps+O_2} реакции с кислородом и скорость pick-off аннигиляции λ_{po} . Приведенные в Таблице 2 значения изображены на **рис. 2**.

На **рис. 3** найденные нами значения константы k_{Ps+O_2} представлены в зависимости от обратной динамической вязкости $1/\eta$ исследованных жидкостей. Сходные данные

приведены в [13]. Ее авторы построили сходный график, исходя из предположения, что скорость реакции контролируется диффузией реагентов:

$$k_{Ps+O_2} = 4\pi(D_{Ps} + D_{O_2})(R_{Ps} + R_{O_2}),$$

$$D_{Ps} + D_{O_2} = \frac{k_B T}{4\pi\eta R_{Ps}} + \frac{k_B T}{6\pi\eta R_{O_2}} \propto \frac{T}{\eta}. \quad (9)$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, $(D_{Ps} + D_{O_2})$ – суммарный коэффициент диффузии реагентов, а $R_{Ps} = 3\text{-}4 \text{ \AA}$ и $R_{O_2} \approx 2 \text{ \AA}$ – радиусы Ps пузырька O_2 .

Однако такое предположение сопряжено с двумя трудностями. Во-первых, выражение (9) предсказывает, что константа скорости должна стремиться к нулю с ростом вязкости растворителя, тогда как **рис. 3** показывает, что константа скорости остается конечной при большой вязкости. Это означает, что взаимодействие Ps и O_2 происходит не только при непосредственном контакте реагентов, но и на больших расстояниях, с которых возможен, например, туннельный перенос электрона от Ps к молекуле кислорода O_2 или же самого атома Ps [14]. Во-вторых, формула (9) предсказывает наклон зависимости k_{Ps+O_2} от $1/\eta$, в несколько раз меньший

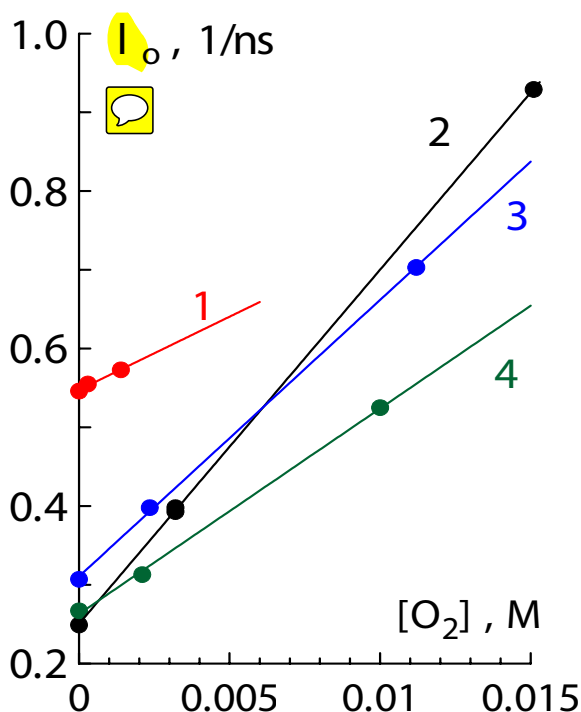


Рис. 2. Зависимости скоростей аннигиляции ортопозитрония от концентрации растворенного кислорода в разных жидкостях; уравнение (8): 1 – вода; 2 – изооктан; 3 – циклогексан; 4 – изопропанол. Данные взяты из Таблицы 1.

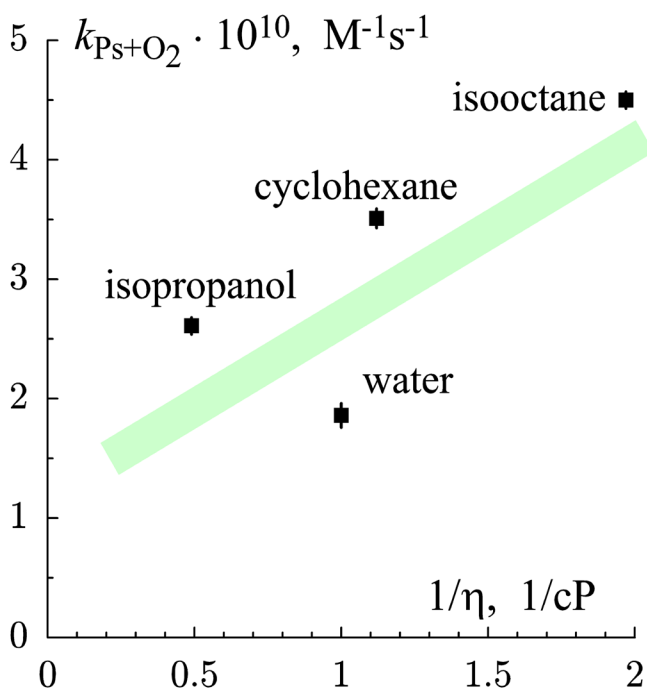


Рис. 3. Линейная зависимость констант скоростей реакции ортопозитрония с растворенным кислородом в разных жидкостях от обратной вязкости, уравнение (9). Данные взяты из Таблицы 2.

наблюдаемого. Возможно, это указывает на то, что следует различать радиусы реагентов, фигурирующие в их коэффициентах диффузии («гидродинамические» радиусы) и «реакционные» радиусы. Последние, по-видимому, больше гидродинамических.

Основываясь только на концентрационной зависимости скорости тушения $\lambda_o(c_{O_2}^{(L)})$, невозможно разделить механизмы взаимодействия Ps с O_2 (конверсию и окисление) и соответственно невозможно понять, какой из этих процессов оказывается доминирующим. Для этого требуется более детальный анализ всей формы аннигиляционных спектров, а не только их длинновременного хвоста.

6. ВЫВОДЫ

Проблема взаимодействия атома Ps с растворенным кислородом в жидких средах не столь простая, как это может показаться на первый взгляд. По сути это частный случай задачи о случайных блужданиях частицы при наличии акцептора, когда блуждающий Ps и его акцептор O_2 могут взаимодействовать на произвольных расстояниях [15]. Эта задача усложняется еще тем, что атомы Ps образуются в нанопузырьках не одновременно (скажем, при $t = 0$), а со случайной задержкой по времени, обусловленной переходом квазисвободного позитрония в локализованное состояние и образованием равновесного Ps пузырька.

При обработке временных позитронных спектров мы использовали их традиционное разложение на три убывающие экспоненты. По сути суммарная константа скорости, характеризующая взаимодействие Ps с O_2 , определялась по анализу наклона долгоживущей компоненты временного спектра, то есть по изменению скорости аннигиляции орто-Ps при вариации концентрации растворенного кислорода в изучаемых жидкостях.

Полученные результаты показывают, что в органических средах влияние растворенного кислорода на поведение атома позитрония очень велико, что связано с большой растворимостью молекулярного кислорода в этих жидкостях. Напротив, в воде кислородный эффект мал (ввиду низкой растворимости O_2) и почти не сказывается на параметрах аннигиляционных

спектров. Поэтому чистую воду часто используют в качестве «реперной» среды для проверки работы позитронных спектрометров.

На время жизни «свободных» позитронов присутствие кислорода, по-видимому, влияния не оказывает. Это время определяется структурой сольватированного e^+ (в полярных средах), т.е. конфигурацией молекул жидкости, которые непосредственно контактируют с позитроном, и с разной средней электронной плотностью этих растворителей (число электронов в единице объема).

ЛИТЕРАТУРА

1. Duplatre G, Billard I. Organic and Inorganic Chemistry of the Positron and Positronium. In: *Principles and Applications of Positron & Positronium Chemistry*. Eds. Jean YC, Mallon PE, Schrader DM. World Scientific, Singapore-Hong Kong, 2003.
2. Positron and Positronium Chemistry. Eds. Schrader DM, Jean YC. *Studies in physical and theoretical chemistry*. Elsevier, Amsterdam-New York, 1988.
3. Consolati G, Genco I, Pegoraro M, Zanderighi L. Positron annihilation lifetime (PAL) in poly[1-(trimethyl-silyl)propine] (PTMSP): Free volume determination and time dependence of permeability. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 1996, 34(2):357-367, doi: 10.1002/(SICI)1099-0488(19960130).
4. Jasinska B, Zgardzinska B, Cholubek G et al. Human Tissue Investigations Using PALS Technique -- Free Radicals Influence. *Acta Physica Polonica A*, 2017, 132(5):556-1558.
5. Kobayashi Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87:3641.
6. Mogensen OE. *Positron Annihilation in Chemistry*. Springer Verlag, Berlin etc, 1995.
7. Zgardzinska B, Bialko W, Jasinska B. Ortho-para spin conversion of Ps by paramagnetic O_2 dissolved in organic compounds. *Nukleonika*, 2015, 60(4):801-804. DOI: 10.1515/nuka-2015-0144.
8. Karbowski A, Fedus K, Suzewski K, Bruzdowska J, Karwasz G. *Acta Physica Polonica A*, 2017, 132(5):1466, doi: 10.12693/APhysPolA.132.1466.
9. <http://prac.us.edu.pl/~kansy/index>.

- php?id=lt10.
10. Clever HL, Battino R, Miyamoto H, Yampolski Yu, Young CL. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 103. Oxygen and Ozone in Water, Aqueous Solutions, and Organic Liquids (Supplement to Solubility Data Series Volume 7). *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2014, 43:033102; doi: 10.1063/1.4883876.
 11. Kretschmer CB, Nowakowska Ja, Wiebe R. Solubility of Oxygen and Nitrogen in Organic Solvents from -25 to 50°C. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1946, 38(5):506-509.
 12. Battino R, Rettich TR, Tominaga T. The Solubility of Oxygen and Ozone in Liquids. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1983, 12:163-178; doi: 10.1063/1.555680.
 13. Lee J, Celitans GJ. Oxygen and Nitric Oxide Quenching of Positronium in Liquids. *Journal of Chemical Physics*, 1966, 44:2506; doi: 10.1063/1.1727072.
 14. Byakov VM, Petukhov VR. About the role of tunneling in the reactions of positronium atom in liquids. *Radiochemical and Radioanalytical Letters*, 1984, 85(2):67-82.
 15. Stepanov SV, Byakov VM. To the Theory of Nonstationary Diffusion-Controlled Tunnelling Chemical Reactions. *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, 68:643-646; doi:10.1016/S0969-806X(03)00284-6.

Степанов Сергей Всеволодович

д.ф.-м.н.

НИЦ "Курчатовский институт"- ИТЭФ

25, Б.Черемушkinsкая, Москва 117218, Россия

stepanov@itep.ru

Бокров Александр Владимирович

инженер

НИЦ "Курчатовский институт"- ИТЭФ

25, Б.Черемушkinsкая, Москва 117218, Россия

bokov@mail.ru

Илюхина Ольга Владимировна

к.ф.-м.н.

НИЦ "Курчатовский институт"- ИТЭФ

25, Б.Черемушkinsкая, Москва 117218, Россия

ilyukhina@mail.ru

Бяков Всеволод Михайлович

д.ф.-м.н., профессор

НИЦ "Курчатовский институт"- ИТЭФ

25, Б.Черемушkinsкая, Москва 117218, Россия

byakov@itep.ru.