

УДК 541.64:539.124.6

АННИГИЛИЯ ПОЗИТРОНОВ В ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
УГЛЕВОДОРОДАХ

Филиппьев А. И., Зеленев Ю. В.

Исследовано влияние характера химических связей, формы мономерного звена и надмолекулярной организации полимеров на параметры углового распределения аннигиляционных γ -квантов. Полученные результаты показывают, что наличие в полимере ненасыщенных связей слабо влияет на параметры широкого компонента углового распределения, а интенсивность узкого компонента по сравнению с предельными полимерами значительно возрастает. Существенное влияние на параметры углового распределения оказывает и надмолекулярная организация полимера. Увеличение степени кристалличности сопровождается уменьшением интенсивности узкого компонента. Полученные результаты интерпретируются в рамках модели захвата.

Накопленный экспериментальный и теоретический материал о процессах аннигиляции позитронов позволяет говорить о возможности использования позитронного метода в физике и химии полимеров. Известно, что аннигиляционные параметры чувствительны к составу, структуре и термодинамическому состоянию полимеров.

Однако как экспериментальные данные, так и их интерпретация до настоящего времени неоднозначны, а иногда и прямо противоположны. Например, по данным работы [1] в ПТФЭ в области полиморфного перехода, соответствующего 300 К, наблюдается возрастание интенсивности долгоживущего компонента временного спектра, в то время как согласно работе [2], в этой области наблюдается спад интенсивности долгоживущего компонента. Время жизни долгоживущего компонента τ_3 обусловлено pick-off-аннигиляцией атомов ортопозитрония ($o\text{-Ps}$) в аморфных областях полимера, а τ_2 — pick-off-аннигиляцией $o\text{-Ps}$ в кристаллических областях, в [2] τ_2 связывается с аннигиляцией свободных позитронов.

Это говорит о необходимости дальнейшего накопления экспериментальных данных, выяснения основных механизмов аннигиляции позитронов в полимерах и прежде всего влияния характера химических связей, формы мономерного звена и надмолекулярной организации на параметры углового и временного спектров. Несмотря на значительное количество работ, также остается открытым вопрос о влиянии степени кристалличности на вероятность образования позитрония. Все это и определило характер данной работы.

В качестве объектов исследования были использованы высокомолекулярные углеводороды (табл. 1). Как видно из таблицы, эти полимеры представляют собой химическую модификацию ПЭ и позволяют моделировать: 1) различную форму боковых групп ПП — ПС; 2) различную концентрацию боковых групп при постоянстве соотношения связей С—С и С—Н в мономерном звене (ПЭ — ПП — ПИБ); 3) различный характер химических связей — насыщенных и ненасыщенных (ПЭ — СКД), а также варьировать в широких пределах структуру: от аморфных полимеров до полимеров высокой степени кристалличности. Таким образом, в рамках

углеводородов удается решить ряд вопросов, связанных с аннигиляцией позитронов в гомополярных полимерах.

Для проведения эксперимента образцы пластиков готовили из порошков путем спрессовывания таблеток диаметром $3,5 \cdot 10^{-2}$ и толщиной $2 \cdot 10^{-2}$ м при температуре плавления соответствующего полимера. Образцы эластомеров вырезали в виде дисков тех же размеров. Определение степени кристалличности осуществляли по дифрактограммам, полученным на дифрактометре «ДРОН-0,5» по методике Германса и Вейдингера [3]. Измерение углового распределения аннигиляционных γ -квантов проводили на установке, описанной в работе [4]. Выделение компонентов

Таблица 1

Основные параметры углового распределения аннигиляционных γ -квантов в исследованных полимерах

Полимер	$\Gamma_B \cdot 10^3$, рад	$\Gamma_N \cdot 10^{-3}$, рад	I_N , %
ПЭ	$9,6 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,2$	$9,4 \pm 0,1$
ПП	$9,5 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,2$	$9,8 \pm 0,1$
ПИБ	$9,6 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,2$	$13,6 \pm 0,2$
ПС	$9,4 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,2$	$16,0 \pm 0,1$
СКД	$9,5 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,2$	$17,4 \pm 0,1$
СКИ-3	$9,5 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,2$	$14,2 \pm 0,1$

углового распределения осуществляли путем вычитания теоретической кривой, рассчитанной в слейтеровском приближении волновых функций полимеров и плоской волновой функции позитрона, из экспериментальной. Для выяснения влияния структуры полимера на вероятность образования позитрония путем отжига были приготовлены образцы ПЭ среднего давления различной степени кристалличности.

Результаты измерения угловой корреляции аннигиляционных γ -квантов в зависимости от степени кристалличности представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, с ростом степени кристалличности интенсивность узкого компонента падает. Так как узкий компонент углового распределения в полимерах обусловлен самоаннигиляцией *пара*-позитрония p -Ps, то есть основания считать, что причиной изменения интенсивности узкого компонента I_N является различная вероятность образования позитрония в полимере P .

В тех случаях, когда характер химических связей не изменяется, а следовательно, не изменяется и потенциал ионизации, границы щели Оре, определяющие вероятность образования позитрония, могут изменяться лишь в результате изменения энергии позитрона и позитрония к среде, в данном случае в результате изменения плотности упаковки макрочепей полимера. Исходя из этого, высказано предположение, что вероятность образования позитрония может быть представлена как $P = k v_f / v$, где k — некоторая постоянная, v_f — свободный объем, v — удельный объем. Наиболее строгая теория аннигиляции позитронов и позитрония в веществе развита в работах Брандта [1, 5–7], где, однако, считается, что вероятность образования позитрония не зависит от доли свободного объема.

В связи с этим представляет интерес провести анализ экспериментальных результатов в рамках модели захвата [8], широко используемой в исследованиях аннигиляции позитронов в низкомолекулярных соединениях, которую также можно использовать для полимеров [8]. В этом случае нет необходимости делать какие-то предположения относительно зависимости от состояния исследуемой системы.

Так как чаще всего экспериментально удается разрешить не более трех компонентов, а теоретически рассчитанное время аннигиляции свободных позитронов [9] совпадает с точностью до $\sim 5\%$ с промежуточным ком-

компонентом временного спектра [1], будем считать этот компонент обусловленным аннигиляцией позитронов. Если предположить, следуя работе [1], что долгоживущий компонент связан с pick-off-аннигиляцией o -Ps, короткоживущий компонент является результатом самоаннигиляции p -Ps и pick-off-аннигиляцией орто- и пара-позитрония в кристаллитах поли-

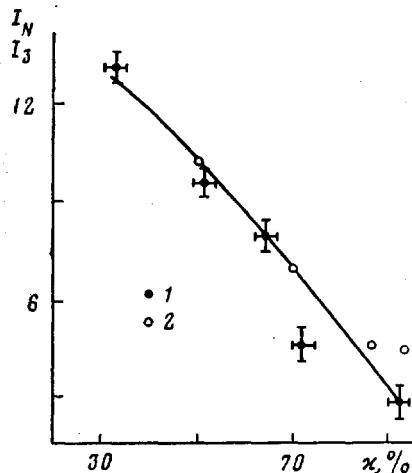


Рис. 1

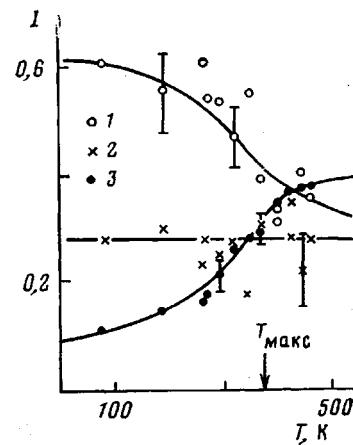


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость интенсивности узкого компонента углового распределения $I_N(O)$ (1) и интенсивности долгоживущего компонента временного спектра $I_3(O)$ (2) в ПЭ от степени кристалличности x

Рис. 2. Изменение интенсивности I компонентов временного спектра в ПЭ в зависимости от температуры согласно работе [1]: 1 – короткоживущий компонент I_1 , 2 – промежуточный компонент I_2 , 3 – долгоживущий компонент I_3 . Сплошные линии – расчет

мера. В этом случае временной спектр можно представить в виде трех компонентов [8] с интенсивностями

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \frac{1}{4} P(O) \frac{\lambda_o^s + \lambda_p}{\lambda_o^s + \lambda_p' + k} + \frac{3}{4} P(O) \frac{\lambda_p'}{\lambda_o^t + \lambda_p' + k} + \\
 &+ \frac{1}{4} P(O) \frac{k(\lambda_o^s + \lambda_p')}{(\lambda_o^s + \lambda_p' + k)(\lambda_p + \lambda_p' + k)} + \\
 &+ \frac{3}{4} P(O) \frac{k(\lambda_o^t - \lambda_p')}{(\lambda_p - \lambda_p' - k)(\lambda_o^t + \lambda_p' + k)} - \frac{1}{4} P(O) \frac{k}{\lambda_p - \lambda_p' - k} \\
 I_2 &= 1 - P(O), \quad I_3 = \frac{3}{4} P(O) \left(\frac{k}{\lambda_p' + k - \lambda_p} + \frac{\lambda_o^t}{\lambda_o^t + \lambda_p' + k} \right),
 \end{aligned} \tag{1}$$

где $P(O)$ – вероятность образования позитрония (которая в общем случае может зависеть от состояния системы); λ_f , λ_o^t , λ_o^s – скорость аннигиляции квазисвободных позитронов и самоаннигиляции o -Ps и p -Ps соответственно; λ_p' – скорость аннигиляции pick-off атомов Ps в кристаллической, а λ_p – в аморфной фазе полимера; k – скорость захвата позитрония дефектами структуры (микрополостями); I_1 , I_2 и I_3 – интенсивности короткоживущего, промежуточного и долгоживущего компонентов.

Время жизни τ_i компонента в этом случае может быть представлено в виде

$$\tau_i = \frac{1}{I_i} \sum_i \frac{I_i}{\lambda_i} \tag{2}$$

Интенсивность компонентов углового распределения и относительной вероятности З γ -аннигиляции $P_{3\gamma}$ определяются соотношениями

$$\begin{aligned} I_N' &= \frac{1}{4} P(O) \frac{\lambda_o^s}{\lambda_o^s + \lambda_p' + k} \left(1 - \frac{k}{\lambda_o^s + \lambda_p} \right) \\ I_B &= 1 - P(O) + \frac{1}{4} P(O) \left[\frac{\lambda_p'}{\lambda_o^s + \lambda_p' + k} + \frac{3\lambda_p'}{\lambda_o^s + \lambda_p' + k} \right] \quad (3) \\ \frac{\lambda_p k}{(\lambda_o^s + \lambda_p' + k)(\lambda_o^s + \lambda_p)} &+ \frac{3\lambda_p k}{(\lambda_o^s + \lambda_p' + k)(\lambda_o^s + \lambda_p)} - \frac{1}{372} [1 - P(O)] \\ P_{3\gamma} &= \frac{3}{4} P(O) \frac{\lambda_o^s}{\lambda_o^s + \lambda_p' + k} \left(1 - \frac{k}{\lambda_o^s + \lambda_p} \right) + \frac{1}{372} [1 - P(O)] \end{aligned}$$

I_N' — компонент, обусловленный самоаннигиляцией p -Ps из квазисвободного состояния и локализованного в микродефектах, I_B — аннигиляцией свободных позитронов и pick-off-аннигиляцией атомов позитрония, $P_{3\gamma}$ — З γ -аннигиляцией позитронов и самоаннигиляцией o -Ps.

Так как, согласно эксперименту [1], интенсивность промежуточного компонента не зависит от температуры в области от стеклообразного состояния до плавления (рис. 2) и определяется лишь вероятностью образования атомов позитрония, то, следовательно, $P(O)$ не зависит от температуры и фазового состояния и, согласно работе [1], составляет величину порядка 0,73.

Из рис. 2 также видно, что I_3 увеличивается с повышением температуры, тогда из работы [1] следует, что должно выполняться соотношение $k \approx \lambda_p'$. Экспериментальное время жизни τ_1 , при $T \sim 300$ К приблизительно равно $\tau_0^s = 1/\lambda_o^s = 1,25 \cdot 10^{-10}$ с [1], но так как τ_1 определяется λ_o^s и λ_p' , то, следовательно, $\lambda_p' \sim \lambda_o^s$.

В ПЭ с кристалличностью $\kappa \sim 100\%$ отсутствует узкий компонент. Согласно работе [3], это возможно при условии, что k мало и первый член I_N' дает вклад в широкий компонент, или необходимо предположить, что $\lambda_o^s \ll \lambda_p'$. Поскольку экспериментально не обнаружены времена, меньше τ_0^s , будем считать, что находящийся в междоузлии атом Ps обладает значительным импульсом (согласно соотношению неопределенностей $\Delta x \Delta p = \hbar$) и дает вклад в широкий компонент. Тогда, учитывая, что $\lambda_o^s < \lambda_p' + k$, а $\lambda_p' < \lambda_o^s$ и λ_p' — интенсивность узкого компонента, угловое распределение долгоживущего компонента временного спектра можно представить

$$I_N = \frac{1}{4} P(O) \frac{k}{\lambda_o^s + \lambda_p' + k} \quad (4)$$

$$I_3 = \frac{3}{4} P(O) \frac{k}{\lambda_p' + k} \quad (5)$$

Так как $P(O) = \text{const}$, то, согласно выражениям (4) и (5), величины I_N и I_3 определяются соотношением между скоростью pick-off-аннигиляции λ_p' , самоаннигиляции λ_o^s и скоростью захвата k . При значительной скорости захвата $I_3 = 3I_N$.

На рис. 1 приведены экспериментальные значения интенсивности узкого компонента I_N для различной степени кристалличности κ и зависимость $I/3 \cdot I_3$ от κ . Обращает на себя внимание достаточно хорошее соответствие экспериментальных данных соотношению $I_3 = 3I_N$.

Если, следуя работе [8], предположить, что

$$k = \pi R_{\text{eff}}^2 n v_g, \quad (6)$$

где R_{eff} — эффективный радиус захвата атома «дыркой», n — концентрация «дырок», v_g — скорость миграции атома Ps в полимере, а также что кон-

центрация «дырок» пропорциональна аморфной части полимера $n = n_0(1-\kappa)$ (κ — степень кристалличности в относительных единицах), то согласно выражению (4)

$$I_N(\kappa) = \frac{1}{4} P(O) \frac{\pi R_{\text{eff}}^2 v_g n_0 (1-\kappa)}{\lambda_o + \lambda_p' + \pi R_{\text{eff}}^2 v_g n_0 (1-\kappa)}, \quad (7)$$

где n_0 — концентрация «дырок» при $\kappa=0$, равная $2,1 \cdot 10^{24}$ 1/m³. На рис. 4 сплошной линией изображена зависимость $I_N(\kappa)$. Как видно из рисунка, кривая достаточно хорошо описывает экспериментальные данные при $1/(\lambda_o + \lambda_p') = 0,25 \cdot 10^{-9}$ с и при $P(O) = 0,73$.

Таблица 2

Некоторые характеристики исследованных полимеров
(согласно результатам работы [10])

Полимер	$P_{3\gamma}$	I_2 , %	$\tau_1 \cdot 10^9$, с	$\tau_2 \cdot 10^9$, с	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³
ПЭ	$2,14 \pm 0,3$	$22,8 \pm 0,2$	—	$2,1 \pm 0,10$	0,96
ПП	—	$22,7 \pm 0,8$	$0,244 \pm 0,007$	$1,84 \pm 0,03$	0,91
ПС	$3,00 \pm 0,5$	$31,0 \pm 4,0$	—	$2,40 \pm 0,20$	1,05
ПИБ	—	$35,1 \pm 0,5$	$0,16 \pm 0,006$	$1,79 \pm 0,20$	0,91
СКД	$3,89 \pm 0,6$	$50,0 \pm 7,0$	—	$2,2 \pm 0,20$	0,91
СКИ-3	—	$55,0 \pm 8,0$	—	$2,2 \pm 0,20$	0,91

Таким образом, из анализа экспериментальных данных по измерению угловой корреляции аннигиляционных γ -квантов и временного спектра зависимости от кристалличности и температуры в рамках модели захвата следует, что вероятность образования позитрония не зависит от температуры и от степени кристалличности. Интенсивности компонентов углового и временного спектров определяются соотношением между скоростью захвата и временем само- и pick-off-аннигиляции атомов Ps.

Существующее в литературе различие в данных по аннигиляции позитронов и, в частности, несоответствие данных, приведенных в табл. 1 и табл. 2 для некоторых полимеров, выражению $I_3 = 3 \cdot I_N$ может быть обусловлено прежде всего тем, что измерения проводились на образцах полимеров, синтезируемых в различных условиях, имеющих различную предысторию и т. д., а также в связи с приближенностью соотношения $I_3 = 3 \cdot I_N$. Однако как видно из приведенных значений соответствующих величин, во всех случаях наблюдается корреляция между долгоживущим компонентом, относительной вероятностью З γ -аннигиляции и величиной I_N .

Из табл. 1 видно, что для исследованных полимеров наблюдается различие в полуширине узкого компонента Γ_N в интервале $3,0 \cdot 10^{-3} - 3,9 \cdot 10^{-3}$ рад. Известно [9], что полуширина и форма узкого компонента определяются размером «дырки», в которой локализован атом позитрония, и характером взаимодействия его с окружающими молекулами $U_0(r)$.

Если предположить, что потенциал взаимодействия атома Ps со стенками полости описывается сферически симметричной потенциальной ямой бесконечной глубины: $U_0 = 0$ внутри ямы и $U_0 = \infty$ за ее границами, то радиус ямы R определяется через полуширину узкого компонента (без поправки на угловое разрешение установки и распределения ям по размерам, но с учетом профиля узкого компонента), так как $R = 16,6/\Gamma \cdot 10^{-7}$ м (Γ_N , рад).

В общем случае форма узкого компонента углового распределения аннигиляционных γ -квантов с учетом углового разрешения установки и при аппроксимации распределения микропор по размерам гауссовой кривой

определяется соотношением

$$N_N = \frac{1}{2\Delta \sqrt{2\pi}} \int_{-\Delta}^{\theta+\Delta} e^{-\frac{(\theta-\theta')^2}{2(2\Delta)^2}} d\theta' \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(\bar{R}-R)^2}{2\sigma^2}} dR \int_{Ps=m\sigma\theta}^\infty \chi^*(p) \chi(p) dp,$$

где σ — дисперсия величины R , \bar{R} — среднее значение радиуса «дырки», 2Δ — ширина щелей коллиматоров, $\chi(p)$ — волновая функция атома Ps в импульсном представлении. В случае полимеров, где $\Gamma_n \sim 3 \cdot 10^{-3}$ рад, поправка на угловое разрешение при угловой ширине щелей коллиматоров 10^{-3} рад может не учитываться. Варьируя параметры, определяющие размер и форму потенциальной ямы R и $U(r)$, можно «сшить» теоретическую кривую с экспериментальной. Таким образом, используя выражения (4), (6) и (8), можно получить концентрацию «дырок», распределение их по размерам, а также вид потенциала взаимодействия атома Ps с окружающими молекулами.

Исходя из вышеизложенного можно оценить значения радиусов микропор и их концентрацию, полагая $R_{\text{эфф}} = \bar{R}$, а v — тепловой скоростью атомов Ps и $I/(\lambda_o + \lambda_p) = 0,25 \cdot 10^9$ с. Тогда, согласно табл. 1, минимальные размеры «дырок» диаметром $\sim 12,4 \cdot 10^{-10}$ м у ПЭ, максимальные $\sim 16,2 \cdot 10^{-10}$ м — у ПИБ; соответственно число «дырок» составляет $1,48 \cdot 10^{24}$ 1/м³ для ПЭ и максимальное $\sim 2,12 \cdot 10^{24}$ 1/м³ для СКД. В зависимости от кристалличности в ПЭ значение n колеблется от $2,1 \cdot 10^{23}$ 1/м³ для $\kappa=0,9$ до $1,48 \cdot 10^{24}$ 1/м³ для $\kappa=0,3$.

Из табл. 1 видно, что введение в мономерное звено ПЭ группы CH₃ приводит к некоторому возрастанию интенсивности узкого компонента углового распределения, которое еще более увеличивается при переходе к ПИБ, где концентрация боковых групп еще больше. Замена метильной группы громоздким фенильным кольцом также существенно изменяет параметры узкого компонента по сравнению с ПП. Поскольку в ПЭ, ПП и ПИБ характер химических связей и соотношение связей C—C и C—H в мономерном звене постоянно, изменение параметров углового распределения (табл. 1) и временного спектра, а также относительной вероятности ЗГ-квантов (табл. 2) может быть обусловлено лишь изменением плотности упаковки макромолекул.

Что касается ненасыщенных полимеров СКД и СКИ-3, то для них, как было показано ранее, концентрация и размер «дырок» больше, чем для пластиков. Полученные результаты согласуются с общими представлениями модели «свободного объема» Вильямса, Ланделла, Ферри, используемой для объяснения релаксационных явлений в полимерах. В частности, высокая эластичность таких полимеров, как ПИБ, СКД и СКИ-3, в рамках этой модели с учетом результатов по аннигиляции позитронов может быть объяснена большой долей «свободного объема» [11].

Форма и характер химических связей мономерного звена в исследованных полимерах практически не влияют на широкую компоненту углового распределения.

Резюмируя, подчеркнем, что измерение параметров углового и временного спектров позволяет получить интересную информацию о полимерах и связать ее с различными физическими свойствами. Однако для выяснения основных механизмов превращений позитронов и позитрония в цолимерах, а также для установления количественных соотношений необходимо параллельно провести временные и угловые измерения на образцах, изготовленных в одинаковых условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brandt W., Spirln I. Positron Lifetime Spectra in Molecular Substances.— Phys. Rev., 1966, v. 142, № 1, p. 231.
2. Fabri J., Jermagnolis E., Randone J. Positronium Decay in Matter.— Phys. Rev., 1963, v. 120, № 1, p. 204.

3. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. М.: Химия, 1972, с. 286.
4. Зеленев Ю. В., Филиппев А. И. Установка для исследования угловой корреляции аннигиляционного излучения.— Приборы и техника эксперимента, 1976, № 1, с. 51.
5. Brandt W., Berko S., Walker W. W. Positronium Decay in Molecular Substances.— Phys. Rev., 1960, v. 120, № 1, p. 1289.
6. Brandt W., Fahs S. H. Positronium Decay in Condensed Matter.— Phys. Rev. B, 1970, v. 2, № 5, p. 1425.
7. Brandt W. Electric Yield Dependence of Positronium for motion in Condensed.— Matter. Phys. Rev. B, 1975, v. 12, № 7, p. 2579.
8. Hernandez J. F., Choi S.-I. Positronium Bubbles in Liquid and Solid Helium.— Phys. Rev., 1969, v. 188, № 1, p. 340.
9. Бартенев Г. М., Буцухин А. П., Гольданский В. И., Цыганов А. Д. Атом позитрония в полимерах.— Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 3, с. 535.
10. Арифов У. А., Арифов П. У. Атомные системы и аннигиляция позитронов. Ташкент: ФАН, 1972, с. 268.
11. Bartenev G. M., Zelenov Yu. V., Filip'ev A. I., Bardysev I. I. Annihilation von Positronen in Polymeren.— Acta Polymerica, 1980, v. 31, № 3, p. 187.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косягина

Поступила в редакцию
24.III.1980

THE POSITRON ANNIHILATION IN HIGHMOLECULAR
HYDROCARBONS

Filip'ev A. I., Zelenov Yu. V.

S u m m a r y

The influence of the character of chemical bonds, type of monomer unit and supermolecular structure of polymers on parameters of angle distribution of annihilation γ -quanta has been studied. The results obtained indicate the weak influence of unsaturated bonds in a polymer on parameters of wide component of angle distribution, while the intensity of narrow component is increased essentially comparing with saturated polymers. The influence of supermolecular structure of a polymer on parameters of angle distribution is sufficient too. An increase of crystallinity is accompanied by decreasing of the intensity of narrow component. The results obtained are interpreted in framework of capture model.