DOI: 10.17725/rensit.2020.12.107

Растворенный кислород и атом позитрония в жидких средах

[1,2]Степанов С.В., [1]Боков А.В., [1]Илюхина О.В., [1-3]Бяков В.М.

[1]Институт теоретической и экспериментальной физики им. А.И. Алиханова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», http://www.itep.ru/
Москва 117218, Российская Федерация

[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, http://msu.ru/
Москва 119991, Российская Федерация

[3]Российский 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 (Ps + $O_2 \rightarrow e^+ + O^{2-}$) 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, OlgaV. 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 (Ps → ¼ p-Ps + ¾ o-Ps) and oxidation (Ps + $O_2 \rightarrow e^+ + O^{2-}$) 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, OlgaV. 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 блобе) 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 радиолиза (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-Ps → p-Ps → 2γ), 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 КОН, а затем через наносито Metrohm 0.3 нм, предварительно выдержанное в течение 24 часов в форвакууме при 250°*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 отожженных) 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-^{44}Sc-^{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 $n_+(t)$, $n_0(t)$ 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. $\lambda_{2\gamma} \approx 8$ 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:

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

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 изооктана аргоном, 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.

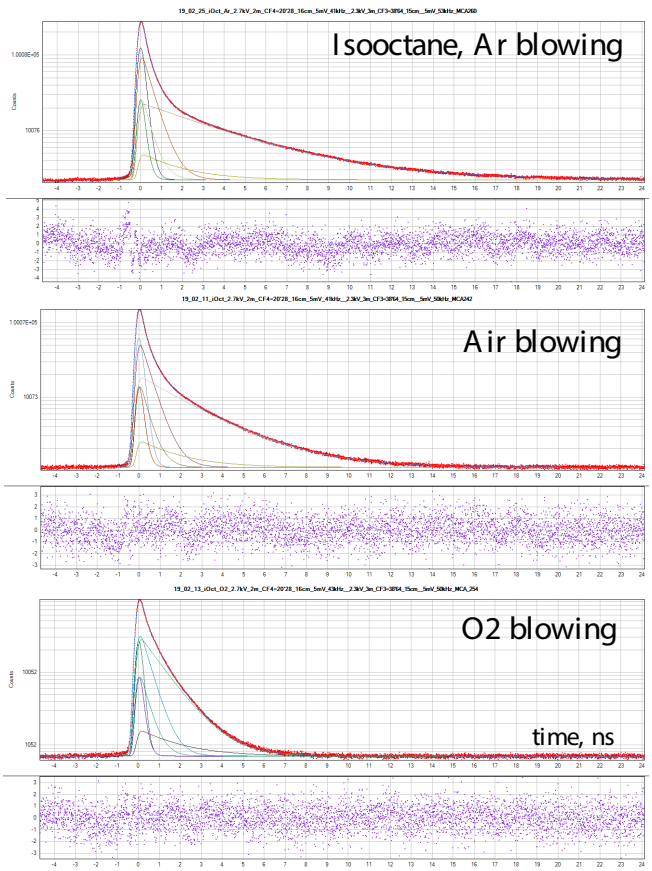

Рис. 1. *Влияние присутствия растворенного O_2 на форму временных аннигиляционных спектров в изооктане.*

В **Таблице 1** приведены результаты такого трехэкспоненциального разложения спектров, измеренных нами в изооктане, циклогексане, изопропаноле 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], проделанных 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, %	τ_1, пс	I_2, %	τ_2, нс	I_3, %	τ_3, нс	$\lambda_0 = 1/\tau_3$, 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 O_2 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 O_2 в газовой фазе меньше в 0.21 раза: $c_{O_2}^{(G)} = 0.0087$ моль/литр (поскольку 0.21 атм – парциальное давление O_2 в воздухе). Во столько же раз понижается и концентрация O_2 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 O_2

Если пренебречь влиянием на судьбу o-Ps внутритрековых реакций окисления и конверсии в результате его взаимодействия с продуктами радиолиза среды, то в отсутствии растворенного

Таблица 2

Значения коэффициентов Оствальда $c_{O_2}^{(L)} / c_{O_2}^{(G)}$ концентрации O_2 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	$c_{O_2}^{(L)} / c_{O_2}^{(G)}$	$c_{O_2}^{(L)}$, М продувка O_2 $c_{O_2}^{(G)}$ = 0.0415 М	$c_{O_2}^{(L)}$, М продувка воздухом $c_{O_2}^{(G)}$ = 0.0415 М	k_{Ps+O_2}, М$^{-1}$s^{-1}	λ_{po}, 1/ns
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 противонаправлен спину позитрона. При наличии кислорода o-Ps может также исчезать как вследствие конверсии в пара-состояние, так и вследствие окисления (потери электрона):

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

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 $1/\nu$ 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, $(D_{Ps} + D_{O2})$ – суммарный коэффициент диффузии реагентов, а R_{Ps} = 3-4 Å и $R_{O2} \approx 2$Å – 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

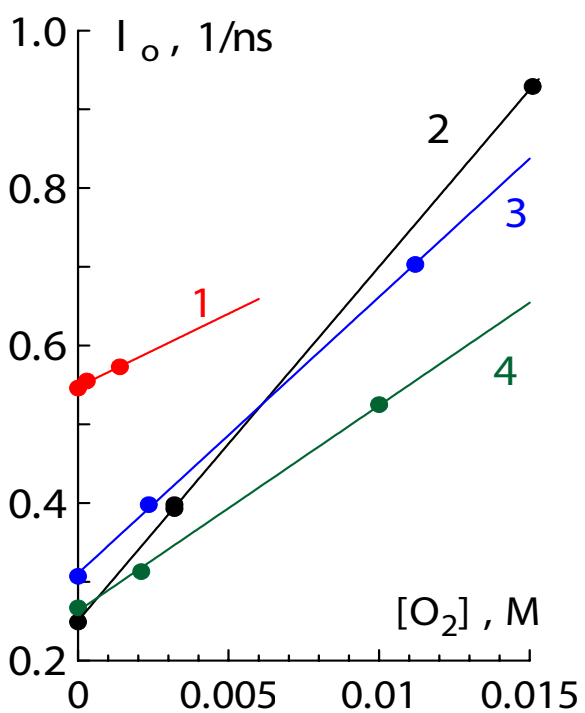

Рис. 2. *Зависимости скоростей аннигиляции ортопозитрония от концентрации растворенного кислорода в разных жидкостях, уравнение (8): 1 - вода; 2 - изооктан; 3 - циклогексан; 4 - изопропанол.. Данные взяты из Таблицы 1.*

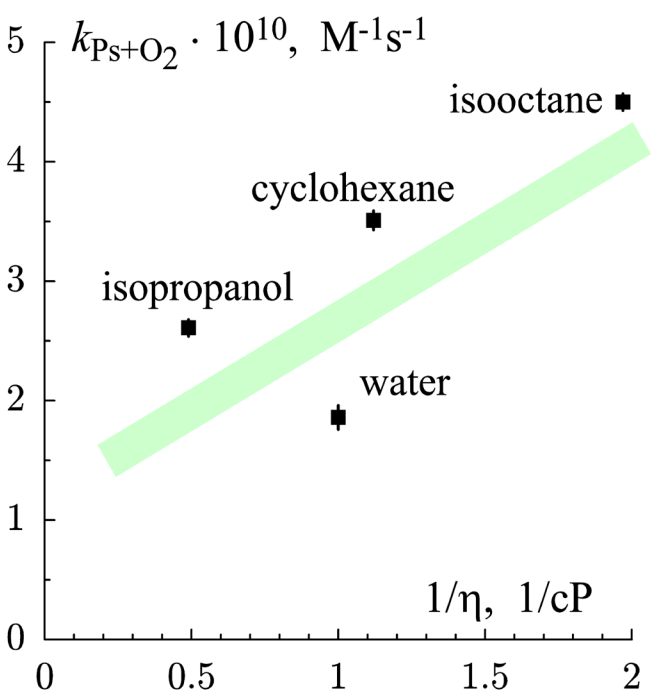

Рис. 3. *Линейная зависимость констант скоростей реакции ортопозитрония с растворенным кислородом в разных жидкостях от обратной вязкости, уравнение (9). Данные взяты из Таблицы 2.*

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 спктров, 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.Черемушкинская, Москва 117218, Россия
stepanov@itep.ru

Боков Александр Владимирович
инженер
НИЦ "Курчатовский институт"- ИТЭФ
25, Б.Черемушкинская, Москва 117218, Россия
bokov@mail.ru

Илюхина Ольга Владимировна
к.ф.-м.н.
НИЦ "Курчатовский институт"- ИТЭФ
25, Б.Черемушкинская, Москва 117218, Россия
ilyukhina@mail.ru

Бяков Всеволод Михайлович
д.ф.-м.н., профессор
НИЦ "Курчатовский институт"- ИТЭФ
25, Б.Черемушкинская, Москва 117218, Россия
byakov@itep.ru.