

聚四氟乙烯中正电子湮没寿命谱中等 寿命成份湮没过程性质研究*

王淑英 张天保 申屠雁明 王海东 杨广明

(中国科学院高能物理研究所,北京)

摘 要

用时间选择能谱仪-磁猝灭测量方法并经适当数据处理,研究了聚四氟乙烯高聚物中正电子湮没寿命谱中等成份($\sim 1\text{ns}$)的湮没过程性质.确定其为自旋三重态正电子素即 $o\text{-Ps}$ 的猝灭.

一、引 言

在分子物质特别是有机高分子聚合物中,正电子湮没寿命谱的构成相当复杂.这是因为正电子除了像在金属中那样发生自由湮没外,还形成正负电子束缚态即正电子素 Ps ,加以高聚物分子链聚集结构复杂所致.在目前寿命谱仪时间分辨限度($\sim 200\text{ps}$)内,一般可用最小二乘拟合方法将这类寿命谱分解成四个寿命成份(参见表1和文献[1]).其中,最短寿命成份 τ_1 (100ps 左右)中,除单重态正电子素 $p\text{-Ps}$ 自湮没贡献外,很可能包含其它湮没过程,有待阐明;次短成份 τ_2 (0.35ns 左右)被归结为正电子自由湮没,其相对强度 I_2 可达50%左右;最长寿命成份 τ_4 的数值因高聚物组成和结构而定,室温下在2—4ns范围内变化.其性质已被证明是 $o\text{-Ps}$ 在介质中的 pick-off 猝灭过程.关于中等成份 τ_3 ,对柔性链高聚物具有较相近的数值,如1.0—1.3ns.60年代以来,关于中等成份湮没过程性质和机制问题,一直是学者们研究并有争议的课题[2].在这些研究工作中,对中等成份湮没过程性质和机制提出了不同的解释:有的认为是正电子自由湮没[3-5],有的认为是正电子在缺陷中的捕获湮没[6,7]或正电子在分子上的附着[8-10]等.近年来的研究[11-13]倾向于早期的推测[14],即认为属于 $o\text{-Ps}$ 猝灭,其中包括 Dauwe[11]等进行的 3γ 三重符合测量.但上述各种见解均属于间接推测性质.

80年代以来,张天保发展了一种新型联合谱仪——正电子湮没时间选择能谱仪[15,16],并发展和改进了 BaF_2 闪烁探测器的寿命谱仪技术[17],使时间选择能谱仪的探测效率得以提高.本文作者们预料,利用时间选择能谱仪这一新手段,并与磁猝灭方法相结合,有可能对高聚物中有争议的中等成份湮没过程性质提供直接的判据.这一问题的阐明对澄清高聚物和其它分子介质中正电子湮没行为,以及利用正电子湮没技术研究介质物理化

* 本工作得到国家自然科学基金局的支持.
本文1989年2月13日收到.

学性质有所裨益。

二、实验原理和方法

在磁场中,占 o-Ps 总数 1/3 的 $m=0$ 磁亚态将受到磁扰动,通过与 p-Ps $m=0$ 态混合的方式发生磁猝灭。这一现象是正电子形成束缚态 Ps 的直接判据。

外磁场强度 $H=0$ 时,在抗磁性介质中,占 Ps 总数 3/4 的 o-Ps 原子总是要和介质分子中电子云作用,发生 pick-off 猝灭或其它方式的猝灭。本文统称其为非磁性猝灭(在顺磁介质中, o-Ps 将与不成对电子发生 o-p 转换,最终以 p-Ps 自湮没方式猝灭。这里不予考虑)。设其猝灭速率为 λ_n 。这时,相对于 o-Ps 在真空中的自湮没速率

$$\lambda_t = \frac{1}{\tau_t} \approx \frac{1}{140} (\text{ns})^{-1}$$

而言, λ_n 剧烈增加,即 $\lambda_n \gg \lambda_t$, 除非是在稀薄气体中。

在外磁场下,占 o-Ps 2/3 的 $m = \pm 1$ 磁亚态并不受磁场扰动;而对前述占 o-Ps 1/3 的 $m=0$ 磁亚态而言,磁猝灭是非磁猝灭以外的衰变新渠道。设后者的磁性和非磁性猝灭速率之和为 λ' 。令 λ_s 代表 p-Ps 自湮没速率,且知

$$\lambda_s = \frac{1}{\tau_s} \approx \frac{1}{0.125} (\text{ns})^{-1},$$

λ_t 定义同前述,则在有、无外磁场下, o-Ps 不同磁亚态的湮没速率具有如下表达式^[28]:

$$\lambda = \lambda_n + \lambda_t \approx \lambda_n \quad H=0, m=0, \pm 1; \quad (1)$$

$$\lambda = \lambda_n + \lambda_t \approx \lambda_n \quad H \neq 0, m = \pm 1; \quad (2)$$

$$\lambda' = \frac{y^2(\lambda_s + \lambda_n) + \lambda}{1 + y^2} \approx \frac{y^2(\lambda_s + \lambda_n) + \lambda_n}{1 + y^2} \quad H \neq 0, m=0, \quad (3)$$

(3)式中, $y = \frac{(1+x^2)^{1/2} - 1}{x}$, $x = \frac{4\mu H}{\Delta W} = \frac{H}{36.5}$ 。其中, μ 代表玻尔磁子, ΔW 是 p-Ps 与 o-Ps 超精细劈裂能级 ($\sim 8 \times 10^{-4} \text{eV}$), H 为外磁场强度,以 kG 为单位(由于 H 相对不高,忽略 p-Ps 成份本身的变化)。

由式(1)–(3)可知,在磁场下, o-Ps $m = \pm 1$ 磁亚态仍保持 $H=0$ 时的非磁性猝灭速率(假定磁场不影响 λ_n 本身),而 $m=0$ 磁亚态则具有新的猝灭速率 λ' 。根据定义, $\tau' = \frac{1}{\lambda'}$, 因而在磁场下寿命谱中应有新成份产生,且 $\tau' < \tau_n$ 。另据式(3),在 λ' 成份中的份额

$$P = \frac{y^2(\lambda_s + \lambda_n)}{(1 + y^2)\lambda'} \quad (4)$$

将在湮没辐射多普勒加宽能谱(以下简称能谱)中贡献窄成份。这是因为 λ_s 是指 p-Ps 原子中的正电子与自身电子的湮没,且 λ_s 显著大于 λ_n 。如果 p-Ps 在湮没前已经热化,则其湮没能谱的分布最窄(在湮没辐射角关联曲线中,其半高宽 $\leq 1 \text{ mrad}$),否则会相对宽些。 λ' 中其余部分 $P_r = 1 - P \approx \lambda_n / (1 + y^2)\lambda'$ 将贡献与 $H=0$ 时相同的能谱成份(相当于数 mrad)。因为这部分主要是由 o-Ps 中正电子与介质分子云中动能较大的束

缚电子的猝灭所贡献的。上述情况表明, 磁猝灭新成份的产生使本已复杂的寿命谱更趋复杂, 如果有两个成份可发生磁猝灭, 则使磁场下寿命谱的拟合分解成为不可能。另一方面表明, 磁猝灭引起的寿命谱成份变化与湮没能谱成份的变化存在关联。本研究所采用的时间选择能谱仪-磁猝灭测量方法正是利用了后一事实, 使磁猝灭新成份的直接剥离成为可能。

设想聚四氟乙烯中正电子湮没中等寿命 τ_3 和长寿命 τ_4 二者均属于 o-Ps 猝灭过程, 则在磁场下应有相应的 $\tau'_3 = \frac{1}{\lambda'_3}$ 和 $\tau'_4 = \frac{1}{\lambda'_4}$ 以及 P_3 和 P_4 。根据式(3)和(4), 可以计算出它们在不同磁场强度下的理论值。计算结果列于表 2。计算时使用的 λ_{n3} 和 λ_{n4} 分别取自表 1 第四行所列 τ_3 、 τ_4 的倒数。表 1 中第四和第五两行所列数值是三组份拟合结果。拟合时选择起点区域使最短寿命成份被舍弃, 以便进行有、无磁场下的对比。回顾表 2 可看出, 磁场强度越高, P_3 和 P_4 越大, 有利于磁猝灭窄成份的分离; 但同时, τ'_4 和 τ'_3 二者越趋接近, 不利对二者速率的分离。看来, $H \sim 20\text{kG}$ 是一个较好的折衷。

表 1 聚四氟乙烯中正电子湮没寿命成份

H (kG)	FWHM (ps)	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	I_1	I_2	I_3	I_4	程序*
		(ns)				(%)				
0	200.0	0.118	0.352	1.395	4.252	18.5	48.4	14.3	19.2	EXP(S)
0	200.0	0.117	0.355	1.408	4.272	22.4	47.7	12.8	17.3	EXP(G)
0	195.50	0.114	0.352	1.449	4.292	16.1	50.4	14.6	18.8	POS(S)
0	650.0	—	0.357	1.315	4.171	—	73.2	11.9	14.9	EXP(G)
18.5	650.0	—	0.352	1.163	3.815	—	77.7	13.0	9.3	EXP(G)

*EXP: 多指数拟合方法^[12], 程序 EXPFIT (未发表)

POS: 分辨函数卷积拟合程序^[20]

S: 单个寿命谱拟合分析结果

G: 多个寿命谱拟合总平均

表 2 一些理论计算值

H(kG)	15	18	20	36.5
$\tau'_3 = 1/\lambda'_3(\text{ns})$	0.94	0.85	0.80	0.52
$\tau'_4 = 1/\lambda'_4(\text{ns})$	1.85	1.53	1.37	0.71
P_3 (%)	31	38	43	66
P_4 (%)	57	65	69	86

图 1 示出时间选择能谱仪框图。谱仪中的寿命谱道信号通过多个单道分析器和多路转换器提供时间窗门信号。能谱道输出的 0.511MeV 湮没 γ 射线能谱信号则直接输入多道缓冲器。二者的符合将提供一系列时间相关能谱。谱仪的时间分辨为 $\sim 800\text{ps}$ 。实验证明, 这一指标并不影响本研究工作的结论。谱仪对 ^{85}Sr 0.514 MeV γ 射线的能量分辨为 1.02keV。谱仪的三重符合计数率约为 50 计数/秒 (^{22}Na e^+ 源强为 5—8 μCi), 保证了在可接受的实验周期 (~ 1 个月) 内使全部时间相关能谱获得必要的计数统计。外加磁场强度约 18.5kG (直流电压 6.2—6.8 伏)。

实验方法的示意绘于图 2。其主要步骤是将寿命谱延迟时间轴划分为适当宽度的若

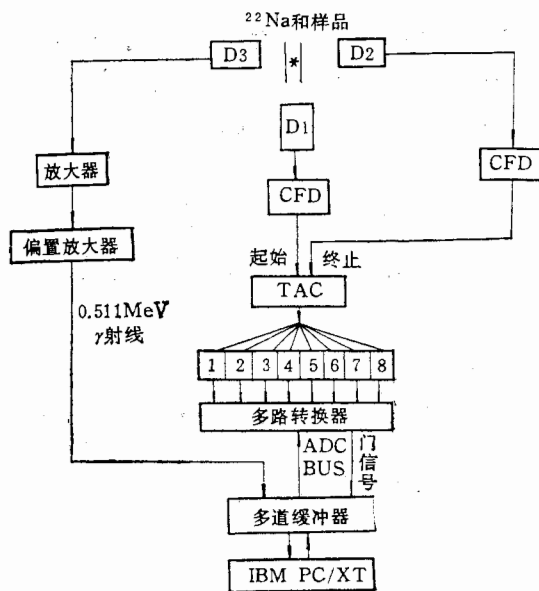


图1 时间选择能谱仪框图

- D1: 塑料闪烁体 (ST-401) 探头 ($30 \times 40 \times 70 \text{ mm}^3$)
 D2: BaF_2 闪烁探头 ($\phi 50 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$)
 D3: 高纯锗探头
 CFD: 恒比定时甄别器
 1—8: 单道分析器

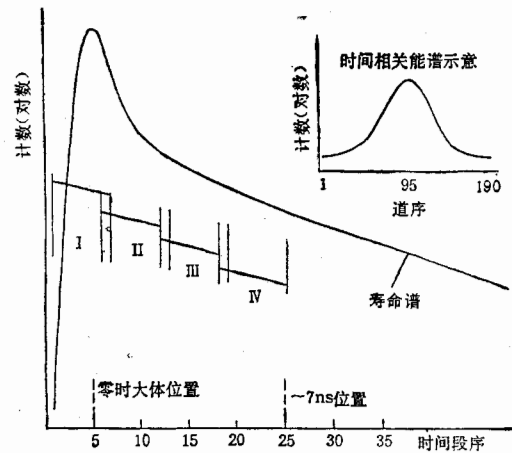


图2 实验方法示意图

I—IV 为测量的四个时间大段

于小段，进行选定时间范围内各小段相应能谱的测量。本工作中选取的延时范围是从谱峰左侧 $\sim 1.5 \text{ ns}$ 到右侧 $\sim 7 \text{ ns}$ ，每小段宽度为 300 ps (30 道)。根据谱仪装备条件，共分四大段进行有、无磁场的对比测量。每大段含 8 小段，大段间有 400 ps 的交叠。每大段测量时间依延时轴位置在 2—7 天内变化。每小段能谱的累计符合计数在 $\sim 1.6 \times 10^6 - 3 \times 10^4$ 范围内(共含 190 道, 包括本底区)。

三、测量结果和数据处理

图 3 示出有、无磁场下测得各小段时间相关能谱的平均表观半高宽(未对谱仪本征分辨去卷积)。数据点之间的虚线表示变化趋势。由图可以看出, 由于磁猝灭使各段时间相关能谱变窄的效应是明显的。此外, 磁猝灭窄成份贡献比较集中的时间段范围与寿命成份有关模拟计算预示的范围基本一致。模拟计算结果示于图 4。其中纵坐标 $R\%$ 代表磁场下各可能寿命成份的相对强度在各时间小段中所占的比例。计算中假设 τ_3, τ_4 均可发生磁猝灭, 使用的有关参数取自表 1 和表 2 (程序 SIMUL, 未发表)。

为了确切判断 τ_3 的湮没过程性质, 需定量求出各时间小段能谱中由磁猝灭产生的窄成份总量 S (如总计数), 并绘制 $\log S$ -时间段序图以观察是否符合指数衰减规律, 并判断衰减成份的数目。考虑到聚四氟乙烯中正电子湮没过程的复杂性以及在重要的时间小段

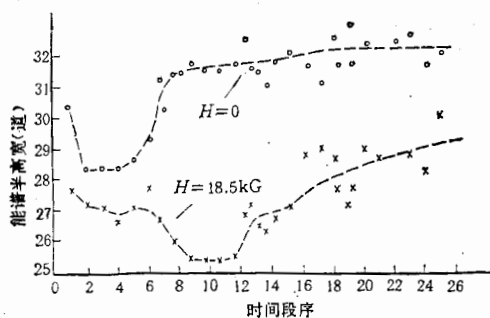
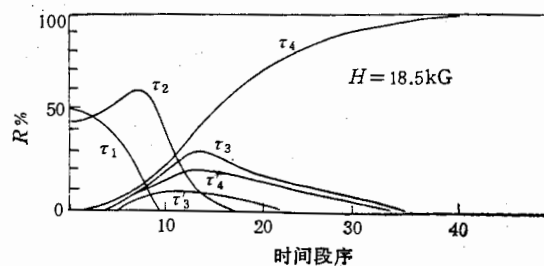


图 3 时间相关能谱的表观半高宽

图 4 $R\%$ 的模拟计算结果

范围(第二大段以后)内能谱计数统计不够高,本文采用下述方法求取各段的合理 S 值.首先,按一定步骤用磁场能谱扣除同段无磁场能谱本底,获得若干差分谱,然后,对差分谱进行高斯函数去卷积拟合,获得合理 S 值的判断标准.其依据和具体步骤如下述.

根据本文测量方法和对所测能谱的高斯函数去卷积拟合^[21](结果从略)以及图 3 所示的初步结果,可以近似认为,有磁场能谱是由按一定比例缩小了的无磁场能谱与磁猝灭窄成份能谱叠加而成的.上述比例系数被 1.00 减去后的余额称为 F 因子.因此,各时间段必存在一个合理的 F 值范围,使相应差分谱代表磁猝灭窄成份总谱,其分布近似符合单高斯分布,拟合半高宽显著小于非磁猝灭能谱成分,而且其总计数代表磁猝灭窄成份总量 S . 求差分谱的步骤是先将无磁场能谱相对于同段磁场能谱总计数进行归一,然后乘以不同数值的 F 因子(以 ≤ 0.05 的间隔在 < 1.00 范围内改变),最后用磁场能谱扣除之(计算程序 DFPL 未发表).以上步骤均按逐道方式在相同的感兴趣道区内进行(这是因为谱仪长期稳定,能谱峰位漂移 ≤ 1 道).图 5 示出一个实例.表 3 汇总了各时间段差分谱单高斯拟合半高宽及相应 F 值范围.如所预料,在此范围内,差分谱的双高斯拟合发散,且如表所示,单高斯拟合半高宽具有相近数值,并与 F 值较小时双高斯拟合中窄成份半高宽(15—

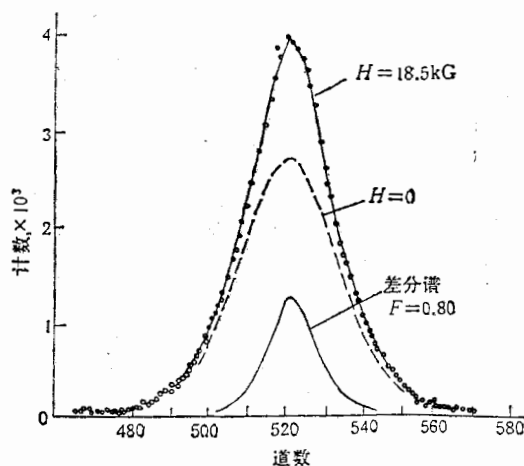


图 5 用扣除法求能谱窄成份总计数的一个实例

16道)接近,而显著小于宽成份相应值(40道左右)。F值随段序增大而呈增大趋势亦与预料符合。根据表3结果确定了合理S值范围,最终结果 $\log S$ -时间段序图绘于图6。

表3 各段F值与差分谱半高宽(FWHM)

点序*	F(%)			FWHM (道)			点序*	F(%)			FWHM (道)				
1	80	83	86	17.6	17.6	15.7	10	86	89	92	19.5-13.2				
2	80	83	86	16.1	16.4	16.4	11	86	89	92	13.8	18.6	16.3		
3	80	83	85	87	16.3	16.0	18.5	16.8	12	86	89	92	17.8-13.6		
4	80	83	86	16.2	15.6	14.3	13	92	95	98	18.4	15.4	—		
5	80	83	86	16.6	16.3	14.2	14	92	95	98	<19**				
6	80	83	86	17.1	15.6	17.2	15	92	95	98	<19				
7	83	86	89	18.0	16.2	12.4	16	92	95	98	<19				
8	86	89	92	15.0	15.0	12.5	17	92	95	98	<19				
9	85	87	90	16.8	17.2	15.1	18	92	95	98	<19				

* 点序与图6中实验点对应。

** 因统计太低未给出拟合值,但知其上限。

四、结论和讨论

在最终结果图6中,各时间小段的磁猝灭窄成份总量S以竖直短线表示。由图可以

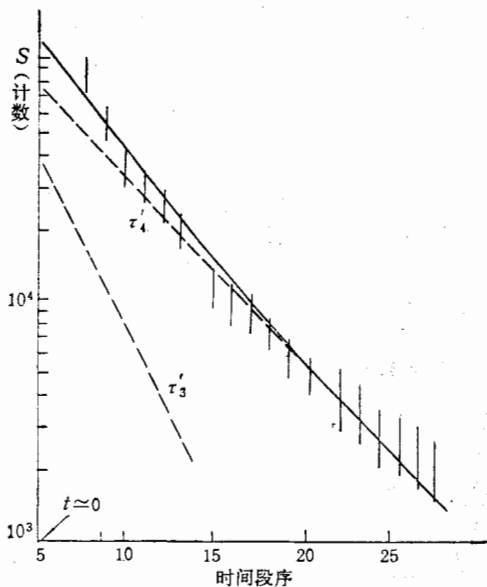


图6 $\log S$ -时间段序图

看出, S值随时间段序的变化呈现出双指数衰减规律。综合本文各图、表所示的结果后可以确定,这两个指数衰减成份确与聚四氟乙烯中 τ_3 和 τ_4 两个寿命成份的磁猝灭新成份 τ'_3 和 τ'_4 相对应。因而得出结论:聚四氟乙烯中正电子湮没中等寿命成份的湮没过程性质与最长寿命一样,属于 o-Ps 猝灭。图6中的实线表示理论计算曲线。计算时设 $H=18\text{kG}$;其它有关参数则采用表2及表1中的数值,即 $\tau'_3=0.85\text{ns}$, $\tau'_4=1.53\text{ns}$, $P_3=0.38$, $P_4=0.65$, $I_3=12\%$, $I_4=15\%$;因而 $I'_4/I'_3=2.14$ 。考虑到实验测量和数据处理中的各种误差来源后,可以认为,实验结果与理论计算是符合的。

图6中S值的相对误差为 $\leq 30\%$,这是多种误差的综合表现。其中包括能谱测量的计数统计相对于复杂的湮没成份而言还不够高;测量过程中能谱峰位的一定漂移和实际磁场强度的变化;时间小段的一定宽度;时间零点的漂移以及谱仪时间分辨还不够高等因素。在数据处理过程中的近似处理;F因子变化间隔不够细致以及S求和时的人为规定(仅含计数/道 ≥ 10 者,以减少差分谱两侧

尾部影响)等均会带来误差。

今后,有可能进一步提高谱仪的探测效率和时间分辨能力,并改善谱仪的装备条件,以进一步提高谱仪的运行效率和降低符合本底。在此基础上,不仅能够提高实验精度,而且可以提取更为精细的湮没过程能量信息,以深入研究有关湮没过程机制和 Ps 原子热化动力学等基本问题。可研究介质的范围也可以进一步扩大。

参 考 文 献

- [1] Wang Shuying et al., *J. Phys. C: Condens. Matter*, V1(1989), Supplement B.
 - [2] M. Eldrup, *Positron Solid State Physics*, Editric Compositor-Bologno, 1983, p. 644.
 - [3] W. Brandt, et al., *Phys. Rev.*, 142(1966), 231.
 - [4] I. D. McGervy, et al., *Phys. Rev.*, B2(1970), 2421.
 - [5] J. R. Stevens, et al., *Phys. Rev. Letters*, 29(1972), 166.
 - [6] W. Brandt, et al., *Phys. Rev.*, B12(1875), 2579.
 - [7] S. J. Tao, *Appl. Phys.*, 10(1976), 67.
 - [8] P. Kindl, et al., *Phys. Stat. Sol.*, (a)58(1980), 489.
 - [9] D. P. Kerr, *Can. J. Phys.*, 52(1974), 935.
 - [10] J. H. Hadley, et al., *Chem. Phys. Letters*, 12(1971), 291.
 - [11] C. Dauwe, *Positron Annihilation*, North Holand Publ. Comp., 1982, p. 663.
 - [12] P. Kindl, et al., *Phys. Stat. Sol.*, (a)81(1984), 293.
 - [13] P. Kindl, et al., *ibid.*, (a)104(1987), 707.
 - [14] S. J. Tao, et al., *Proc. Phys. Soc.*, 85(1965), 463.
 - [15] Zhang Tianbao, *Phys. Rev. Letters*, A126(1987), 189.
 - [16] 张天保,第四次中国电子学会学会文集(1987).
 - [17] Tianbao Zhang, et al., *Nucl. Instr. Methods*, A256(1987), 398.
 - [18] A. Bertollacini, et al., *J. Phys.*, C7(1974), 3827.
 - [19] 王淑英,高能物理与核物理,7(1983),408.
 - [20] P. Kirkegaard, et al., *Comp. Phys. Commun.*, 7(1974), 401.
 - [21] P. Kirkegaard, et al., *ibid.*, 23(1981), 391.
- Dauwe, C., *Positron Annihilation*, North Holand Publ. Comp., 1982, p. 663.

ON THE NATURE OF THE MEDIUM LIFETIME COMPONENT OF POSITRON ANNIHILATION IN TEFLON POLYMER

WANG SHUYING ZHANG TIANBAO

SHENTU YANMIN WANG HAIDONG YANG GUANGMIN

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The nature of the medium lifetime component of positron annihilation in Teflon (PTFE) polymer has been investigated by using a recently developed time-selecting γ ray energy spectrometer with and without magnetic field. It has been assigned to o-Ps quenching annihilation too, just like the case of the longest lifetime component.