

用正电子湮没寿命谱研究凝聚态甲烷的温度关系

王 少 阶 Y. C. JEAN

武汉大学物理系, 武汉, 430071

Department of Physics, University of Missouri-Kansas, City, Kansas City, Mo 64110, USA

1988年3月9日收到

在30—150K温度范围内,测量了高纯凝聚态甲烷中的正电子寿命谱随温度的变化.在固态甲烷中,正电子素(简称Ps)在自由体积中形成,形成率为~27%.正-正电子素(其符号为o-Ps)的寿命随温度变化的特征可用o-Ps在热激活空位型缺陷中的捕获来说明,且由Ps捕获模型和实验测得的o-Ps寿命求得缺陷激活能 $E_a = 0.10 \pm 0.02 \text{ eV}$.在液态甲烷中,Ps形成率高达36%,且o-Ps寿命长达5—7ns,这表明液态甲烷中形成了Ps气泡态.我们用经验公式估算了这种气泡的尺寸及其微观表面张力.

PACC: 6550; 7870B; 6460; 6210

一、引 言

研究Ps在分子固体和液体中的形成和局域化是近年来正电子湮没谱学和分子材料科学中都十分活跃的一个分支^[1,2].与金属和半导体中的情况不同,当正电子射入分子材料后有很高的几率与一个电子形成束缚态,即Ps原子.基态Ps原子按自旋可分为单态与三重态,分别称做仲-正电子素和正-正电子素,其相应的符号为p-Ps和o-Ps^[3].Ps原子在分子材料中的形成几率和湮没特征与所研究物质的物理、化学性质直接相关,故能提供有关物质微观结构的重要信息.此外,实验测得的o-Ps寿命常为纳秒量级,比金属和半导体中的正电子寿命约高一个数量级,它受仪器分辨函数影响较小,这使得数据分析更为精确可靠.

众所周知,利用正电子湮没谱学研究金属中的点阵缺陷已有20余年的历史^[4],但对分子材料中缺陷的研究还是近年的事.这大概是由于较难得到无杂质的分子材料以及存在于Ps原子与分子间的复杂相互作用.甲烷(CH_4)是用作结构研究的典型分子,因为它有极为对称的结构和很强的C—H键合,理论上和实验上的研究都十分深入^[5].本文将报道用正电子寿命谱研究很宽温度范围内凝聚态甲烷温度关系的一些最新结果.

二、实 验 方 法

1. 样品制备

将研究级纯(99.99%)的甲烷气体先经过一气体过滤器过滤,以滤去残留的氧及其它

非饱和碳氢化合物,使其低于 1ppm 水平,然后将其导入一体积为 1cm^3 、温度保持在 30K 的铝制样品室中,以得到高纯凝聚固态甲烷样品。该铝制样品室安装在微型致冷机的冷头上。该致冷机的工作温度范围为 10—300K,控温精度 $\pm 0.1\text{K}$ 。在通气之前,样品室和气体线均经检漏且抽至 10^{-5}mmHg 以上的真空。实验中所用正电子源为强度约 $30\mu\text{Ci}$ 的 ^{22}Na ,将源滴在两片厚为 $0.8\text{mg}/\text{cm}^2$ 的铝箔中间,边沿用胶封死,然后置于铝制样品室的几何中心,以保证整个实验过程中,即无论甲烷是固态还是液态,正电子均全部在样品中湮没。当甲烷气体在 30K 下凝成固体 30min 后,将温度升至 65K 并保持 48h,以消除急冷过程中的淬入缺陷。然后以 $5\text{K}/\text{h}$ 的速率降温,达到 30K 以后再保持 4h 后才开始温度实验,温度范围为 30—150K。当温度超过 91K 后,样品变为液体,在此后直到 150K,保持饱和蒸气压强,如 150K 时,饱和蒸气压高达 10atm。

2. 正电子寿命谱测量

使用常规的快-快符合时间谱仪来测量正电子湮没寿命,即探测与正电子同时发出的、能量为 1.28MeV 光子与一个湮没光子(能量为 511keV)之间的时间间隔。用 ^{60}Co 放射源的两个瞬发光子的符合曲线测得的系统时间分辨率为 0.30ns 。每个寿命谱收集 5×10^7 个湮没事件。数据分析采用 POSITRONFIT 计算程序^[6]作三分量自由拟合。得到三个寿命分量为:短寿命分量 $\tau_1 \approx 0.12\text{ns}$,中间寿命分量 $\tau_2 \approx 0.33\text{—}0.44\text{ns}$,长寿命分量 $\tau_3 \approx 5\text{—}7\text{ns}$ 。它们分别归因于 p-Ps,自由正电子(未形成 Ps 的那部分正电子)和 o-Ps 的湮没寿命。本文将重点讨论 o-Ps 的形成和湮没特征。

三、结果与讨论

在 30—150K 范围内,测量了正电子寿命谱作为温度的函数。图 1 和图 2 分别示出了长寿命分量(即 o-Ps 寿命)及其相应强度(即 o-Ps 强度)随温度的变化。

1. Ps 在固态甲烷中的形成和固-液相变

由图 1 可见,固态甲烷中 o-Ps 寿命为 $2\text{—}3\text{ns}$,这是分子固体中 o-Ps 寿命的典型值。图 2 示出的 o-Ps 强度为 13—20%,由 o-Ps 占 Ps 总数的四分之三可算出 Ps 的实际形成率达 17—27%。这样高的 Ps 形成率再加上 o-Ps 特有的湮没特征,使得正电子成为研究分子材料微观结构的有力工具。Ps 在固态甲烷中的形成可用 Brandt 等人提出的自由体积模型来描述^[7]。此模型将 Ps 看成一个粒子,在某一体积内它可以有热力学上更稳定的状态。Ps 的湮没率取决于 Ps 的波函数与介质中分子的电子波函数的交迭。因此,自由体积愈大,这种交迭愈少,Ps 的湮没率愈低。由于寿命是湮没率的倒数,故相应的 Ps 寿命愈长。在大多数分子固体中,化学纯(99.5%)就已认为是高纯,因此总含有大量杂质,它们会使分子固体产生固有的结构不均匀性。所有这些杂质和缺陷均能使样品中产生自由体积,而 Ps 原子就在其中形成。

由固态甲烷到液态甲烷的相变可由 o-Ps 寿命及其强度在熔点附近的跳变清楚地指示出来。如图 1 和图 2 所示,在 91K 附近 o-Ps 寿命从 2.9ns 突增至 4.9ns ,o-Ps 强度由

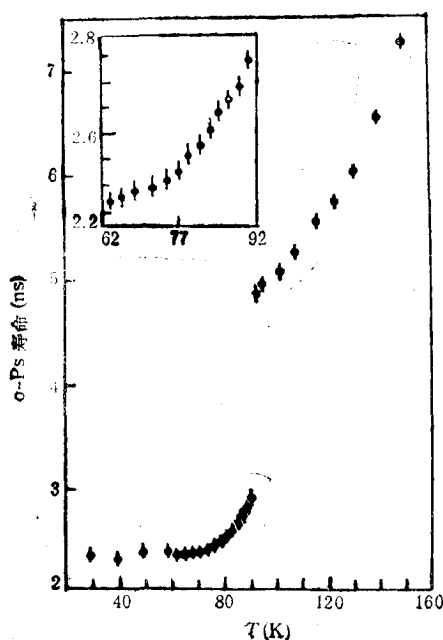


图1 凝聚态甲烷中, o-Ps 寿命随温度的变化

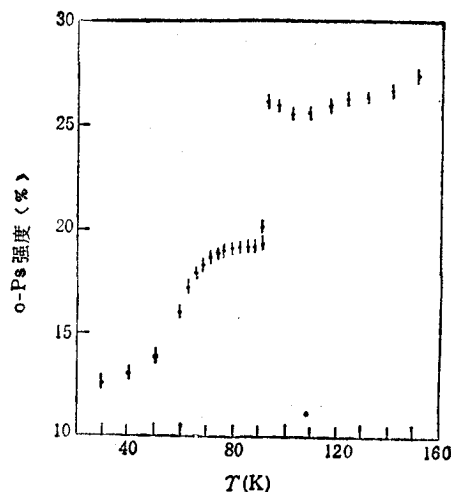


图2 凝聚态甲烷中, o-Ps 强度随温度的变化

约 20% 增至 27%, 由此确定的熔点温度为 $91.0 \pm 0.5\text{K}$, 这与文献值 $90.66\text{K}^{[8]}$ 完全一致。

2. Ps 在缺陷处的捕获和缺陷激活能

Ps 原子在分子固体中形成后, 既可存在于体态(非局域态), 又可存在于缺陷捕获态(局域态)。Ps 在缺陷中的捕获效应是研究冰时首先发现的^[9]。对固态甲烷, 由图 1 中插图清楚可见, o-Ps 寿命随温度的变化可分为两个阶段。当温度低于 65K 时, o-Ps 寿命约为 2.3ns, 与温度关系不大; 当温度高于 65K 以后(约 0.7 倍熔点温度), o-Ps 随温度增加很快。这一特点与金属材料中正电子寿命接近熔点时的变化规律类似。这一特征反映了 Ps 原子从非局域态到局域态的转变, 亦即 Ps 原子在热生空位型缺陷中捕获。我们可用类似金属中的方法求得固态甲烷中的缺陷激活能。

如前所述, Ps 原子是在自由体积中形成的。但当温度高于 65K 以后 o-Ps 寿命的急剧增加是不能用自由体积的热膨胀来解释的。因为固态甲烷的密度为 0.45g/cm^3 , 在 65—90K 范围内其体膨胀率仅百分之几。然而由已知的 o-Ps 寿命与自由体积之间的普适关系^[1], 65K 附近的 2.3ns 和熔点(91K)附近的 2.9ns 相应的体积分别约为 $100\text{\AA}^3$ 和 $200\text{\AA}^3$ 的空腔, 即体积增加了一倍。这大大超过了自由体积可能的热膨胀率。故对 o-Ps 寿命温度关系的合理解释是 Ps 原子被热激活空位型缺陷所捕获。这种缺陷有比固态甲烷中自由体积大得多的空间, 故使得 o-Ps 寿命大为增加。

根据 Eldrup 等人^[10]提出的 Ps 捕获模型, 为了分解出 o-Ps 在体内和缺陷处湮没的寿命和强度, 通常要作四分量分析, 即把三分量分析中的 o-Ps 分量分解成两个分量。在四分量分析中, I_3 和 I_4 分别表示 o-Ps 在体内和缺陷处的湮没强度; τ_3 和 τ_4 则分别表示

o-Ps 在体内和缺陷处的湮没寿命。此外, 设 K 为 o-Ps 从体态到缺陷态的捕获率, λ_b 和 λ_d 分别为 o-Ps 在体态和缺陷态的湮没率, 则有下列关系:

$$I'_d = K(I'_b + I'_d)/(\lambda_b + \lambda_d + K), \quad (1)$$

$$\tau'_b = (\lambda_b + K)^{-1}, \quad (2)$$

$$\tau'_d = \lambda_d^{-1}. \quad (3)$$

由于捕获率 K 通常正比于空位型缺陷的浓度 c_v , 而 c_v 与温度间又有下述指数关系:

$$c_v = Ae^{-E_a/RT}. \quad (4)$$

式中 A 为常数, E_a 为缺陷激活能, R 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度。将实验中测得的捕获率 K 取对数后对 $1/T$ 作图, 所得直线的斜率即缺陷激活能 E_a 。

在四分量分析中, 通常需要固定某些参数(如 τ'_d), 且拟合质量往往不如三分量分析的结果好。在本实验中, 示于图 2 的 o-Ps 强度在 70—90 K 范围内变化较小, 我们可将其看成四分量分析中 I'_b 与 I'_d 之和, 并认为图 1 的 o-Ps 寿命为 τ'_b 与 τ'_d 的平均寿命 $\bar{\tau}$, 即有

$$\bar{\tau} = I'_b\tau'_b + I'_d\tau'_d. \quad (5)$$

并由此导出

$$K = \frac{1}{\tau_b} \cdot \frac{\bar{\tau} - \tau_b}{\tau_d - \bar{\tau}}. \quad (6)$$

式中 $\tau_b = 1/\lambda_b$, $\tau_d = 1/\lambda_d$ 分别为 o-Ps 在体内和缺陷处的湮没寿命。再考虑到捕获率 K 正比于 c_v , 故由(4)和(6)式可得

$$\frac{\bar{\tau} - \tau_b}{\tau_d - \bar{\tau}} = A'e^{-E_a/RT}. \quad (7)$$

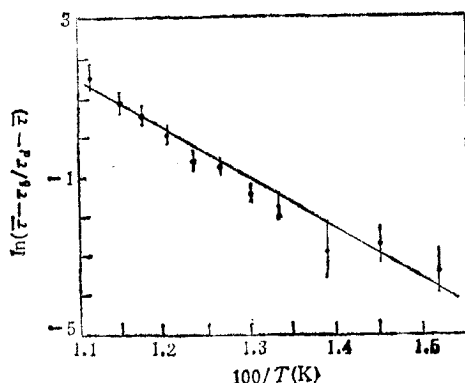


图3 由 o-Ps 寿命的温度关系求固态甲烷中的缺陷激活能 ($E_a = 0.10 \pm 0.02 \text{ eV}$)

在本研究中, 由图 1 可取 $\tau_b = 2.35 \text{ ns}$, $\tau_d = 2.90 \text{ ns}$ 。将实验测得的 o-Ps 寿命作为 $\bar{\tau}$, 然后按(7)式对温度的倒数作图, 并用直线方程进行最小二乘拟合。图 3 示出了作图和最佳拟合结果, 即 $E_a = 0.10 \pm 0.02 \text{ eV}$ 。这与已报道的固体甲烷中的缺陷激活能为 $9.2 \text{ kJ/mol}^{[11]}$ 完全一致, 也与正电子湮没多普勒展宽测量结果符合甚好^[12]。

3. 液态甲烷中 Ps 的形成与湮没

前已述及, o-Ps 寿命和强度在熔点处有一突变。液态甲烷中的 o-Ps 强度达 27%, 相应的 Ps 形成率为 36%。液态中的 o-Ps 寿命为 5 ns 以上, 可见 Ps 在液态介质中的形成与湮没机制与固体中完全不同。由 Ferrell^[13] 提出并由 Roelling 等人^[14]发展的“Ps 气泡模型”最初是为解释液氮中特别长的 o-Ps 寿命的。在液体中, 由于 Ps 原子中的电子与周围介质分子的电子间存在的库仑排斥作用, 故绕 Ps 原子总会有一个微气泡形成。当气泡内 Ps 原子的零点动能产生的内压力与周围分子在气泡表面产生的表面张力相等时, 系统处于平衡, 此时形成一个稳定的 Ps 气泡态。气泡内 o-Ps 的湮没率取决于其波函数与气

泡外分子的交迭。故气泡尺寸愈大,这种交迭愈少, o-Ps 寿命愈长。显然,液态介质中的 o-Ps 寿命与气泡尺寸以及表面张力间存在直接的联系。Tao^[15]对大量液体介质中的实验数据进行总结后提出了如下经验公式:

$$\tau_p(\text{ns}) = 1.3R(\text{\AA}) - 2.0, \quad (8)$$

$$1/\tau_p(\text{ns}) = 0.061\sigma^{0.50}(\text{dyn/cm}). \quad (9)$$

式中 τ_p 为 o-Ps 寿命, R 为气泡半径,单位为 $\text{\AA}$, σ 为气泡表面张力,单位为 dyn/cm 。图 4 和图 5 示出了由实验中测得的具有饱和蒸气压的液态甲烷中的 o-Ps 寿命和(8),(9)两式求得的气泡尺寸和气泡表面张力随温度的变化。由图可见,气泡半径约为 5—7 $\text{\AA}$, 表面张力直在 5—12 dyn/cm 之间。应该指出,更精确的方法是直接从 Ps 气泡模型出发,通过计算 Ps 原子波函数在气泡外的量子力学几率来求得 Ps 原子的湮没率,并将其与气泡半径和表面张力关联。我们已经得到了这样计算的结果^[16]。

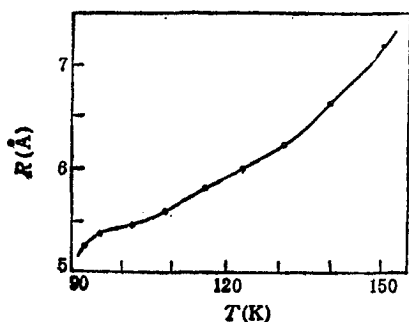


图 4 液态甲烷中, Ps 气泡半径与温度的关系

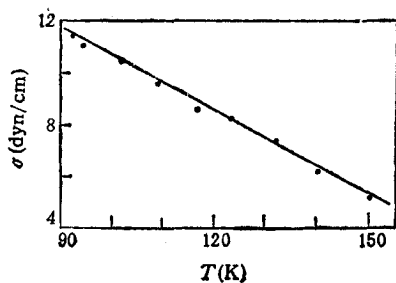


图 5 液态甲烷中, Ps 气泡表面张力与温度的关系

四、结 论

本工作用正电子湮没寿命谱研究了凝聚态甲烷(CH_4)的温度关系。在 30—150K 温度范围内测量了正电子寿命谱作为温度的函数。结果表明:

1. 凝聚态甲烷中, Ps 有很高的形成率,且固态甲烷与液态甲烷中的 Ps 形成机制有很大不同。在固态, Ps 在自由体积中形成,形成率约为 17—27%;在液态, Ps 形成率高达 36%,且形成了稳定的 Ps 气泡态。

2. o-Ps 寿命和强度对从固态到液态的相变极为灵敏。

3. 在固态甲烷中,当温度高于 65K 并接近熔点时,观察到 o-Ps 原子在热激活空位型缺陷中的捕获。利用 Ps 捕获模型和实验测得的 o-Ps 寿命,求得缺陷激活能为 $E_a = 0.10 \pm 0.02 \text{ eV}$ 。

4. 在液态甲烷中,由实验测得的 o-Ps 寿命和经验公式估算了 Ps 气泡的尺寸和表面张力。

实验工作是在 University of Missouri-Kansas City 完成的。作者衷心感谢与 M. Eldrup 博士和 H. Nakanishi 博士所进行的有益讨论。

- [1] M. Eldrup, in "Positron Annihilation", eds. P. G. Coleman, S. C. Sharma and L. M. Diana, North-Holland, Amsterdam, (1982), p. 753.
- [2] S. J. Wang and Y. C. Jean, in Positron and Positronium Chemistry, eds. D. M. Shrader and Y. C. Jean, Elsevier Sci. Pb. Amsterdam, (1988), chapter 8.
- [3] 王少阶, 物理, **14**(1985), 215
- [4] P. Hautojarvi, Positrons in Solids, Springer, Berlin, (1979).
- [5] M. Bloom, J. A. Morrison, Surface and Defect Properties of Solids, Vol. 2. Chemical Society, Burlington House, London, (1973), p. 140.
- [6] P. Kirkegaard, M. Eldrup, O. Mogensen and N. J. Pedersen, *Comp. Phys. Comm.*, **23**(1981), 307.
- [7] W. Brandt, S. Berko and W. Walker, *Phys. Rev.*, **120**(1960), 1289.
- [8] W. Braker and A. L. Mossman, Matheson Gas Data Book, Matheson, USA, (1981).
- [9] M. Eldrup, O. Mogensen and G. Trumpy, *J. Chem. Phys.*, **57**(1972), 495.
- [10] M. Eldrup, N. J. Pederson and J. N. Sherwood, *Phys. Rev. Lett.*, **43**(1979), 1407.
- [11] A. H. Brooks, Ph. D. Thesis, University Canteburg, Kent, England, (1974).
- [12] WANG Shaojie and Y. C. Jean, *Chinese Phys. Lett.*, **5**(1988), 557.
- [13] R. A. Ferrell, *Phys. Rev.*, **108**(1957), 167.
- [14] L. O. Roelling, in "Positron Annihilation", eds. A. T. Stewart and L. O. Roelling, Academic Press, New York, (1967), p. 127.
- [15] S. J. Tao, *J. Chem. Phys.*, **56**(1972), 5499.
- [16] H. Nakanishi, S. J. Wang and Y. C. Jean, in "Positron Annihilation", eds. L. Dorikens, M. Dorikens and D. Segers, World Sci. Singapore, (1989), p. 740.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF CONDENSED METHANE STUDIED BY POSITRON LIFETIME MEASUREMENTS

WANG SHAO-JIE

Department of Physics, Wuhan University, Wuhan, 430071

Y. C. JEAN

Department of Physics, University of Missouri-Kansas City, Kansas City, Mo. 64110, USA

(Received 9 March 1988)

ABSTRACT

Positron lifetime spectra have been measured as a function of temperature from 30 K to 150 K in condensed methane. In solid phase, the positronium (P_s) formation in free volume and the P_s yield of 27% were observed. The sigmoidal variation of o- P_s lifetime with temperature was interpreted by P_s trapping in the thermally activated defects. The activated energy $E_a = 0.10 \pm 0.02$ eV was derived in terms of P_s trapping model. In liquid methane with saturated vapor pressure, the results that o- P_s lifetime is 5—7 ns and P_s formation probability is 36% indicate the P_s bubble formation. The temperature dependence of the bubble size and surface tension were estimated.

PACC: 6550; 7870B; 6460; 6210