

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Б 91

Зчч. 49

1-89-75

УДК 621.384.664

БУНЯТОВА

Элеонора Ивановна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МИШЕНЕЙ
С ПОЛЯРИЗОВАННЫМИ ЯДРАМИ ВОДОРОДА
И ДЕЙТЕРИЯ**

Специальность: 01.04.01 – экспериментальная физика

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Дубна 1989

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем
Объединенного института ядерных исследований.

Научные руководители:
доктор физико-математических наук Ю.М. Казаринов
доктор химических наук Н.Н. Бубнов


Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук В.Г. Вовченко
доктор химических наук Г.А. Никифоров

Ведущее научно-исследовательское учреждение: Харьковский
физико-технический институт АН УССР.

Защита диссертации состоится "___" _____ 1989 г.
в _____ часов на заседании специализированного Совета
Д.047.01.03 при Лаборатории ядерных проблем Объединенного
института ядерных исследований, г. Дубна Московской области.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан "___" _____ 1989 г.

Ученый секретарь специализированного Совета
доктор физико-математических наук  Ю.А. Батузов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Изучение спиновой зависимости сильных взаимодействий в настоящее время является одним из главных направлений физики высоких энергий. Эксперименты с поляризованными пучками и мишенями включены в программы исследований на ускорителях большинства физических лабораторий мира. Эти эксперименты являются очень сложными, дорогостоящими, и для их выполнения требуются значительные затраты времени работы ускорителя. В связи с этим создание поляризованных мишеней с большим содержанием водорода (дейтерия) и высокой поляризацией является важной проблемой. Особое внимание при создании мишеней обращается на рабочее вещество, в котором ядра водорода или дейтерия могут быть поляризованы. Совершенствование вещества мишени открывает новые возможности для исследования поляризационных явлений, улучшает качество экспериментальных данных и уменьшает материальные затраты на эксперименты.

Актуальность данной работы определялась необходимостью разработки в ОИЯИ методов синтеза вещества мишеней с поляризованными ядрами водорода и дейтерия для экспериментальных исследований спиновых явлений в физике высоких энергий на ускорителях ОИЯИ (Дубна, ЛЯП), ИФВЭ (Серпухов) и ЛИЯФ (Ленинград).

Синтез новых рабочих веществ для поляризованных мишеней является сложной экспериментальной задачей. Это связано с удовлетворением различных, часто противоречивых требований, предъявляемых к веществу мишени. С одной стороны, необходимо получить максимальные значения поляризации мишени. С другой стороны, синтез рабочих веществ должен обеспечить стабильно воспроизводимые образцы; вещество должно быть удобным при эксплуатации мишени во время длительных сеансов на ускорителях. Особая сложность возникает при создании рабочих веществ для мишеней с "замороженной" поляризацией ядер водорода и дейтерия с высоким содержанием поляризуемых ядер, высокой степенью их поляризации и продолжительным временем релаксации.

Наиболее подходящим объектом для использования в мишенях являются органические соединения. Молекулы этих соединений достаточно богаты водородом, который может быть замещен на дейтерий, и не содержат тяжелых ядер. Поиск и исследование новых веществ для поляризованных

мишеней систематически ведутся с 60-х годов в физических лабораториях на всех ускорителях мира. Однако, несмотря на большое число экспериментальных работ, выполненных ранее, в Советском Союзе не было проведено систематического исследования органических соединений и методов приготовления на их основе рабочих веществ для поляризованных мишеней.

Представленная диссертация посвящена синтезу и исследованию органических веществ для мишеней с поляризованными ядрами водорода и дейтерия. В ней обобщены работы, выполненные по этой проблеме в соответствии с проблемно-тематическим планом Лаборатории ядерных проблем (ЛЯП) ОИЯИ.

Цель работы состояла в создании рабочих веществ мишеней с "замороженной" поляризацией ядер водорода и дейтерия для экспериментов на ускорителях ОИЯИ, ИФБЭ и ЛЯФ. Кроме этого, в диссертацию включены поиски новых веществ и новых способов приготовления рабочих веществ мишеней, предпринятые в следующих направлениях:

- создание твердого вещества мишени с поляризованными протонами;
- создание вещества мишени с повышенной стойкостью к радиационным повреждениям;
- исследование методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) свойств стабильного комплекса пятивалентного хрома (Cr(V)) в различных растворителях с целью возможного использования этих растворов в качестве рабочих веществ мишеней.

Практическая ценность и научная новизна работы. В диссертации решена проблема создания рабочего вещества для мишеней с "замороженной" поляризацией ядер водорода и дейтерия. "Замороженная" мишень в отличие от обычной поляризованной мишени требует веществ с большим временем релаксации. Это связано с тем, что в "замороженной" поляризованной мишени высокая поляризация должна сохраняться длительное время за счет охлаждения вещества до температуры ниже 0,1 К в относительно низком магнитном поле. Поэтому для такой мишени требуется особое химическое вещество, которое способно обеспечить высокую степень поляризации ядер и быстрое достижение поляризации в сочетании с продолжительным временем релаксации достигнутой поляризации. Для этих целей были выбраны и синтезированы необходимые рабочие вещества: комплексное соединение Cr(V) в пропандиоле-1,2 $\text{C}_2\text{H}_2\text{ONCHONCH}_3$, в частично дейтерированном этандиоле $\text{C}_2\text{D}_2\text{OH}-\text{C}_2\text{D}_2\text{OH}$, в полностью дейтерированном этандиоле $\text{C}_2\text{D}_2\text{OD}-\text{C}_2\text{D}_2\text{OD}$, в полностью дейтерированном пропандиоле-1,2 $\text{C}_2\text{D}_2\text{ODC}_2\text{D}_2\text{ODC}_2\text{D}_3$. Мишени с "замороженной" поляризацией протонов и дейтронов использовались на ускорителях ОИЯИ, ИФБЭ, ЛЯФ. Комплексное соединение Cr(V) в пропандиоле-1,2 было использовано в качестве рабочего

вещества мишени в экспериментах по упругому рассеянию протонов и π^+ -мезонов на поляризованных протонах. Комплексное соединение Cr(V) в полностью дейтерированном пропандиоле-1,2 было использовано в качестве рабочего вещества мишени с "замороженной" поляризацией ядер дейтерия. С использованием этой мишени выполнено измерение азимутальной асимметрии рождения π^0 -мезонов на поляризованных дейтронах.

Комплексное соединение Cr(V) в дейтерированном этандиоле использовалось в качестве рабочего вещества мишени с поляризованными дейтронами на ускорителе ЛЯФ.

Мишени использовались более чем в 20 сеансах работы на ускорителях (более 2000 часов) и продолжают использоваться в настоящее время.

Таким образом, своевременное и удачное решение в ЛЯП ОИЯИ проблемы вещества мишени с "замороженной" поляризацией ядер позволило выполнить в течение последних 20 лет широкую программу исследований поляризационных явлений при столкновении адронов.

Обобщенный в диссертации опыт синтеза рабочих веществ имеет практическую ценность при планировании создания поляризованных мишеней. В результате проведенных в диссертации исследований впервые в Советском Союзе разработан метод синтеза рабочего вещества - комплекса Cr(V) в пропандиоле-1,2 для мишени с "замороженной" поляризацией протонов.

Впервые:

- осуществлен синтез комплекса Cr(V) в полностью дейтерированных диолах, что позволило создать рабочие вещества для мишеней с "замороженной" поляризацией дейтронов;
- осуществлен фотохимический синтез нового вещества для мишени под воздействием лазерного излучения на растворы хроматов в пентаноле;
- исследовано твердое рабочее вещество мишени на основе полиэтилена с добавлением иминоксильного радикала;
- проведено исследование методом ЭПР растворов стабильного комплекса $\text{HMBA}-\text{Cr(V)}$ в различных спиртах, используемых в мишенях.

Апробация и публикации. Результаты диссертации докладывались на международном симпозиуме по поляризационным явлениям в физике высоких энергий (Дубна, 1981), на 8 Всесоюзном совещании по физическим и математическим методам в координационной химии (Киев, 1983), на Международных семинарах по спиновым явлениям в физике высоких энергий (Протвино, 1983-84 гг.), на Международном совещании "Физика с ориентированными ядрами" - 1985 (Бехине, ЧССР, 1985), на УП Международном симпозиуме по спиновым явлениям в физике высоких энергий (Протвино, 1985), на Всесоюзной конференции "Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве" (Казань, 1988), на Международном совещании "Физика с ориентированными ядрами - 1988" (Прага, ЧССР, 1988). По материалам диссертации опубликовано 10 работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 109 наименований. Объем диссертации составляет 90 страниц, включая 23 рисунка и 14 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность тематики и цель диссертации.

В главе I излагаются представления о динамической поляризации ядер (ДПЯ), требования к веществам для мишеней с поляризованными ядрами, кратко излагаются основы применения метода ЭПР для предварительного исследования рабочих веществ мишени.

Во II главе сделан обзор работ по исследованию веществ протонных мишеней на основе органических соединений с добавлением стабильных свободных радикалов. Изложен метод приготовления твердого вещества мишени на основе полиэтилена с добавлением свободного радикала.

Молекулы простых органических соединений достаточно богаты водородом и не содержат тяжелых ядер. Основным изотопом, обладающим магнитным моментом, в органической молекуле является ядро атома водорода. Другие составляющие атомы такие, как ^{12}C и ^{16}O , не обладают спином и магнитным моментом, а вклад их изотопов, обладающих магнитным моментом, невелик: 1,108% ^{13}C ($I = 1/2$) и 0,037% ^{17}O ($I = 5/2$).

Для осуществления процесса динамической поляризации в веществе протонной мишени необходимы неспаренные электроны. Носителями таких электронов являются органические свободные радикалы. Для того, чтобы получить рабочее вещество мишени, в различные органические соединения (предельные углеводороды, спирты, эфиры, ароматические углеводороды, полимеры) путем растворения вводились стабильные радикалы.

В 70-е годы основные усилия зарубежных лабораторий были направлены на поиск твердого рабочего вещества мишени. Это объяснялось тем, что применение твердого рабочего вещества существенно упрощало обслуживание мишеней с использованием рефрижератора растворения ^3He в ^4He . С этой целью исследовались различные полимеры с растворенными в них стабильными радикалами. Однако предлагаемые вещества не позволяли получать высокую степень поляризации протонов.

В диссертации сделан новый шаг в решении проблемы создания твердого вещества мишени. В качестве рабочего вещества предложено использовать полиэтилен со стабильным иминоксильным радикалом 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-I-оксидом (ТМПО), который вводился в полимер путем диффузии. Предложенное вещество содержит более 14% свободных (поляризуемых протонов); отношение числа протонов, связанных в атомах углерода, к числу свободных протонов равно 3. Рабочее вещество приготавливали следующим образом.

Полиэтилен низкой плотности использовался в виде порошка и подвергался предварительному отжигу в вакууме (10^{-5} мм рт.ст.) при температуре 80°C в течение 5-6 суток. Затем ампула с порошком заполнялась чистым газообразным гелием и в его атмосфере проводилось насыщение полиэтилена парами радикала.

Спектр ЭПР ТМПО, введенного в полиэтилен в количестве 10^{19} см $^{-3}$, при комнатной температуре представляет собой хорошо разрешенный триплет с расстоянием между компонентами сверхтонкой структуры (СТС) $15 \cdot 10^{-4}$ Т. При температуре ниже 1 К спектр ЭПР трансформируется в линию с полушириной $80 \cdot 10^{-4}$ Т со слабовыраженной сверхтонкой структурой. С целью упрощения структуры спектра радикала в полиэтилене использовался также ТМПО, в котором атомы азота ^{14}N (спин ядра $I = 1$) были заменены на ^{15}N (спин ядра $I = 1/2$). Однако такая замена не дала увеличения поляризации. Максимальное значение поляризации протонов составило 50% в магнитном поле 2,7 Т при $T = 0,1$ К. Достигнутая поляризация может быть "заморожена" в сниженном до 0,5 Т магнитном поле при охлаждении вещества до 0,05 К.

Проведенные исследования позволили сделать вывод: создано новое твердое рабочее вещество для протонной поляризованной мишени на основе полиэтилена низкой плотности со стабильным иминоксильным радикалом ТМПО. Радикал вводился в полимер путем диффузии. Этот способ ранее не применялся при приготовлении рабочих веществ для мишеней. Основные достижения ОИЯИ в области создания твердого рабочего вещества мишени на основе органического соединения с добавлением стабильного свободного радикала приведены в таблице I.

В III главе изложен метод приготовления рабочего вещества мишени на основе комплексных соединений пятивалентного хрома Cr(V) в диолах. Особое внимание уделено созданию рабочего вещества мишени с "замороженной" поляризацией протонов.

Комплексные соединения Cr(V) образуются как промежуточный продукт реакции окислительно-восстановительного взаимодействия соединений Cr(VI) (хроматов) с диолами. Стабильность комплексов Cr(V) ограничена, так как они способны к дальнейшему восстановлению до Cr(III) (Cr(VI) — Cr(V)Cr(III)). В рабочем веществе мишени необходимо наличие только комплексов Cr(V). Присутствие соединений Cr(III) весьма нежелательно, так как они существенно уменьшают время спин-решеточной релаксации поляризованных протонов. Синтез комплекса Cr(V) в диолах можно проводить двумя альтернативными путями: фотохимическим или в условиях полного отсутствия света (темновым путем) при нагревании.

В 70-е годы мишени с "замороженной" поляризацией стали необходимы для исследований практически на всех ускорителях. Метод получения сверхнизких температур путем растворения ^3He в ^4He , разработанный в

Таблица I. Результаты исследования динамической поляризации протонов в различных органических веществах, содержащих свободные радикалы

Лаборатория		ЦЕРН Н = 2,5 Т; Т = 1,05 К								ОИЯИ			
Орган. вещество	Формула	Стабильные свободные радикалы								Н=2,69 Т; Т=0,1 К			
		ДФПГ		ПО		БФА		ПЦ		ПАК		ТМПО	
		*) I	2	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2
Метилметакрилат (растворитель)	$[C_5H_8O_2]_n$	3	14%					10	10%	4	22%		
		хлороформ						хлороформ		бензол			
Полистирол (растворитель)	$[C_8H_8]_n$	1-3	30%*			4	20%						
		дихлорэтан				толуол							
Полиизобутилен (растворитель)	$[C_4H_8]_n$			6	7%								
				тетрагидра- фуран									
Полиэтилен (порошок)	$[CH_2]_n$ (низк.плотн. выс.давл.) d=0,92 г/см ³									1,5	14-20%	T=1,3 К	
										0,5	50%	T=0,1 К	
										0,3	50%	T=0,1 К	

Стабильные свободные радикалы: ДФПГ-1,1 дифенил-2-пикрилгидразил, ПО - порфиноксид, БФА - 1,3 бидифенилен-2-фенилаллил, ПЦ - порфиридин, ПАК - пикрил-аминокарбазил, ТМПО - 2,2,6,6 тетраметилпи-перидин-1-оксил.

* Колонка I - концентрация радикала в вес.%, колонка 2 - максимальная поляризация.

** Образец исследовался в лабораториях США.

ЛЯП ОИЯИ, предоставляет новые возможности в технике поляризованных мишеней. Применение этого метода стимулировало создание основной части "замороженной" мишени – мощного рефрижератора, в котором можно охлаждать вещество мишени до сверхнизких температур. Требовалось найти подходящее вещество для мишени, способное обеспечить высокую поляризацию протонов (80–100%) и продолжительное время релаксации (сотни часов) при сверхнизких температурах в магнитных полях напряженностью $H = 1-0,5 \text{ Т}$.

Для этой цели было синтезировано рабочее вещество мишени – комплексное соединение Cr(V) в пропандиоле-1,2 $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Мы выбрали метод синтеза в темновых условиях. Полученное комплексное соединение исследовалось методом ЭПР. При $T = 1 \text{ К}$ исследовались также такие характеристики образцов, как коэффициент усиления поляризации, время релаксации и время установления поляризации. В результате проведенных исследований была отработана методика синтеза комплекса с оптимальными поляризационными характеристиками.

Исходные соединения в синтезе: пропандиол-1,2 (ПД) марки "ч" и бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ марки "хч". Пропандиол перегонялся, а бихромат измельчался в пудру и высушивался в течение 2 часов при 120°C . Образцы ПД с различной концентрацией Cr(V) синтезировались следующим образом: смесь пропандиола-1,2 и бихромата (в отношении по весу 24:1) перемешивалась магнитной мешалкой в течение 180 мин. при постоянной температуре 65°C и давлении 10–15 мм рт.ст. Колба, в которой проходила реакция, была соединена с обратным холодильником и защищалась от воздействия света. Через 180 мин. концентрация Cr(V) составляла $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Затем раствор концентрировался в течение 10–15 мин. путем отгонки диола при уменьшении давления до 1 мм рт.ст.

Полученное комплексное соединение представляло собой рабочее вещество мишени. Вещество исследовалось методом ЭПР. Спектр ЭПР представлен на рис. I. Концентрация парамагнитных центров измерялась методом

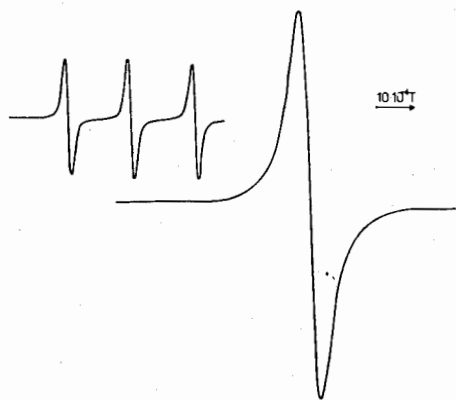


Рис. I Спектр ЭПР Cr(V) -комплекса в пропандиоле-1,2 при $T = 293 \text{ К}$. Слева – спектр ЭПР эталонного образца.

ЭПР на спектрометре Varian E-12 путем сравнения площадей под кривой поглощения исследуемого образца и эталонного образца, который представлял собой раствор ПД с известной концентрацией иминоксильного радикала, а также путем сравнения параметров $H(\Delta H)^2$ исследуемого образца и эталонного вещества - иодида дибензолхрома $[Cr^+(C_6H_5)_2]^{I-}$. Присутствие $Cr(III)$ в образцах не было замечено при использовании спектрометра ЭПР с чувствительностью $10^{11} \Delta H$ спин·эрстед.

В диссертации решена проблема рабочего вещества для двух различных мишеней ОИЯИ с "замороженной" поляризацией протонов. В мишени ОИЯИ 1976 г., которая в настоящее время продолжает использоваться в ЛИАФ, была достигнута поляризация протонов, равная $98 \pm 2\%$ при температуре $T = 0,3$ К в магнитном поле 2,69 Т. Достигнутая поляризация "заморожена" при $T = 0,035$ К в магнитном поле $H = 1$ Т. Объем рабочего образца 15 см^3 . Концентрация $Cr(V)$ в образце составляла $1,8_{-0,2}^{+0,1} \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

В мишени ОИЯИ 1980 г., которая продолжает использоваться в ИФВЗ, поляризация протонов составляет $87 \pm 3\%$ в образцах с концентрацией $Cr(V)$ приблизительно $1,5_{-0,2}^{+0,1} \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Объем рабочего вещества 60 см^3 . Время релаксации протонов в магнитном поле $H = 0,45$ Т составляет более 1000 часов при $T = 0,02$ К. Мишени на основе синтезированных веществ использовались в экспериментах по упругому рассеянию протонов и П-мезонов на поляризованных протонах.

В IV главе проведено исследование методом ЭПР стабильного комплекса хрома (V) НМВА- $Cr(V)$ - диоксиметилбутиратооксохромат (V) калия моногидрата, растворенного в различных спиртах, с целью возможного использования в качестве рабочих веществ мишеней.

В 1978 г. в США было синтезировано стабильное комплексное соединение хрома (V) - НМВА- $Cr(V)$ $K[O_2Cr(O_2COC(CH_3)C_2H_5)_2] \cdot H_2O$. Обозначим $K[O_2CrX_2] \cdot H_2O$, где $X = O_2COC(CH_3)C_2H_5$. Комплекс сразу же нашел применение в рабочих веществах мишеней. Использование этого комплекса упрощало технологию приготовления вещества мишени. Было принято считать, что растворы НМВА- $Cr(V)$ в спиртах имеют однородный состав.

Несмотря на то, что комплекс НМВА- $Cr(V)$ представлял большой интерес для мишеней, до нас он не был изучен методом ЭПР. В диссертации проведено исследование поведения НМВА- $Cr(V)$ в пропандиоле-1,2 (ПД), в дейтерированном этандиоле (ДЭД) и в этаноле. Особый интерес представляло исследование комплекса в ДЭД с целью создания рабочего вещества мишени с поляризованными дейтронами. Показано, что при концентрации НМВА- $Cr(V)$ в ДЭД, равной $1,6 \cdot 10^{20}, 1 \cdot 10^{20}, 0,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, форма линии спектра ЭПР не меняется. Однако при разведении образца с концентрацией $0,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, принятой за единицу, ДЭД в отношении 1:5, 1:15, 1:50,

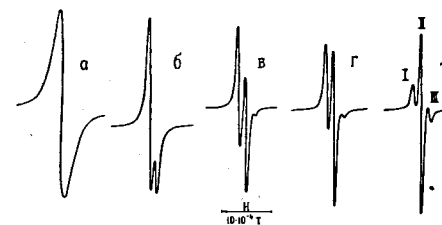


Рис.2 Центральные линии спектров ЭПР (O_2CrX_2), растворенного в ДЭД, с концентрациями: а - $0,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, принятой за единицу; б - 1:5, в - 1:15, г - 1:50, д - 1:250 при $T = 293$ К.

разом, было сделано заключение, что комплекс НМВА- $Cr(V)$ неустойчив и вступает в реакцию с растворителем, образуя несколько различных парамагнитных комплексов. Кроме того, при охлаждении растворов наряду с образованием стеклообразной фазы возможна кристаллизация НМВА- $Cr(V)$ или растворителя, что приводит к агрегации парамагнитных центров и их неоднородному распределению. Растворы НМВА- $Cr(V)$ в диолах дают меньшую и менее воспроизводимую поляризацию, чем комплексы $Cr(V)$, синтезированные в диолах. Наличие в рабочем веществе мишени нескольких различных парамагнитных примесей осложняет релаксационные процессы.

Все вышеизложенное позволило сделать вывод, что раствор НМВА- $Cr(V)$ в качестве рабочего вещества мишени уступает комплексам $Cr(V)$, синтезированным в диолах путем восстановления $Cr(VI)$. Проведенные исследования позволили отказаться от применения в мишенях ОИЯИ НМВА- $Cr(V)$.

В V главе изложен синтез и проведено исследование комплекса $Cr(V)$ в дейтерированных диолах - этандиоле и пропандиоле для мишени с поляризованными дейтронами.

С 1980 г. в ЛЯП ОИЯИ проводятся работы по созданию мишени с поляризованными дейтронами. Одно из направлений этой работы - разработка методики синтеза рабочего вещества мишени.

Вещество для мишени с поляризованными дейтронами должно иметь высокое содержание дейтронов и удовлетворять тем же требованиям, что и вещество протонной мишени. Поэтому при создании вещества мишени для синтеза комплексных соединений хрома (V) целесообразно было использовать дейтерированные этандиол (ДЭД) и пропандиол (ДПД). В пер-

1:250 спектр ЭПР изменяется (рис.2). Изменение температуры также приводит к существенному преобразованию формы линии. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в комплексе НМВА- $Cr(V)$ - $K[O_2CrX_2]$ происходит обмен лиганда X с молекулой ДЭД. В результате этого в растворе присутствуют не один, а три комплекса: I - $[O_2CrX_2]^{I-}$, II - $[O_2CrX(ДЭД)]^{I-}$, III - $[O_2Cr(ДЭД)_2]^{I-}$. Подобный лигандный обмен происходит и в ПД, и в этаноле. Таким образом,

вых опытах мы применяли только ДЭД. В работах зарубежных лабораторий, занимающихся проблемой рабочего вещества дейтронной мишени, существовало мнение, что невозможно получить комплекс Cr(V) путем восстановления Cr(VI) в полностью дейтерированных диолах и что для образования комплекса, по крайней мере, в гидроксильных группах необходимо сохранить атомы водорода. Поэтому синтез комплекса Cr(V) в ЦЕРНе и других лабораториях проводили в частично дейтерированном этандиоле CD₂OH-CD₂OH. При необходимости использовать ДЭД CD₂OD-CD₂OD в качестве парамагнитной добавки в диол вводили путем растворения комплексы типа H₂NBA-Cr(V).

В диссертации сделан новый шаг в решении проблемы рабочего вещества мишени на основе комплекса Cr(V) в ДЭД. Разработана методика синтеза комплекса Cr(V) в ДЭД CD₂OD-CD₂OD. Исследована динамическая поляризация дейтронов в синтезированных образцах. При этом в мишени ОИЯИ в ИФВЭ (Серпухов) была получена поляризация дейтронов, равная 37±3% в объеме мишени 60 см³ в магнитном поле напряженностью 2,1 Т при температуре 0,2 К. Рабочее вещество позволяет мишени работать в "замороженном" режиме.

Однако ДЦД CD₃-CDOD-CD₂OD имеет по сравнению с ДЭД относительно большую долю поляризуемых дейтронов к числу всех нуклонов. Кроме того, ширина линии ЭПР комплекса Cr(V) в ДЦД на 10% уже, чем у комплекса на основе ДЭД. По теории ДЦД конечная температура, достигаемая ядерными спинами в процессе поляризации, обратно пропорциональна ширине линии ЭПР парамагнитных включений, ответственных за ДЦД. Следовательно, температура ядерных спинов в комплексе Cr(V) в ДЦД может быть самой низкой, что соответствует максимальной поляризации и продолжительному времени релаксации поляризованных дейтронов. Последнее особенно важно для мишени с "замороженной" поляризацией дейтронов. С целью создания рабочего вещества мишени с "замороженной" поляризацией было синтезировано комплексное соединение хрома (V) в ДЦД CD₃-CDOD-CD₂OD.

Исходные соединения в синтезе: дейтерированный пропандиол-I, 2 CD₃-CDOD-CD₂OD, содержащий 98,3 ат%, и бихромат калия K₂Cr₂O₇. Для определения изотопной чистоты ДЦД анализировался методом ядерного магнитного резонанса. Было установлено, что основные примеси водорода содержатся в CD-группах. OD-группа, которая участвует в образовании комплекса, дейтерирована на 99% и выше. Синтез комплекса Cr(V) в ДЦД проводился следующим образом: смесь ДЦД и бихромата (в отношении по весу 11:1) перемешивалась магнитной мешалкой при температуре 80°C в вакууме (несколько мм рт.ст.). Через 75 минут получалось комплексное соединение Cr(V) с необходимой концентрацией. Полученный комплекс анализировался методом ЭПР. Ширина линии ЭПР между точками максимального наклона составляла H = 3,5·10⁻⁴ - 5·10⁻⁴ Т при T = 298 К.

Таблица 2. Основные параметры мишеней с поляризованными дейтронами на основе органических соединений

Вещество	Формула	Парамагн. центры	Темп. К в режиме ДЦД	Магнит. поле Т	Поляр. дейтр. %	Лаборатория, год
Этанол	C ₂ D ₆ O	Свободный радикал порфиноксид	I	2,5	7	ЦЕРН, 1970
Бутанол	C ₄ D ₁₀ O	"-	0,5	2,5	22	ЦЕРН, 1971
Бутанол	C ₄ D ₁₀ O	"-	I	5	26	ЦЕРН, 1971
Этандиол	C ₂ D ₄ (OH)	Cr(V)-комплекс, полученный восстановлен. Cr(VI)	0,2	2,5	38	ЦЕРН, 1974
Пропандиол	C ₃ D ₆ (OH) ₂	"-	0,2	2,5	44	ЦЕРН, 1974
Пропандиол	33% C ₃ D ₆ (OH) ₂ 66% C ₃ D ₆ (OD) ₂	"-	0,5	2,5	24	ЦЕРН, 1974
Пропандиол	смесь C ₃ D ₆ (OH) ₂ C ₃ D ₆ (OD) ₂	"-	0,5	2,5	40	ЦЕРН, 1976
Пропандиол	37% C ₃ D ₆ (OH) ₂ 63% C ₃ D ₆ (OD) ₂	"-	0,3-0,5	2,5	40	ЦЕРН, 1979
Пропандиол	33% C ₃ D ₆ (OH) ₂ 66% C ₃ D ₆ (OD) ₂	"-	0,43	2,5	36	Лаб. Резерфорда (Англия), 1979
Этандиол	25% C ₂ D ₄ (OH) ₂ 75% C ₂ D ₄ (OD) ₂	"-	0,3	2,6	30-37	ОИЯИ, 1982
Этандиол	C ₂ D ₄ (OD) ₂	Cr(V)-комплекс в стаб. форме H ₂ NBA-Cr(V)	0,5	2,5	24±3	КЕК (Япония), 1979
Этандиол	C ₂ D ₄ (OD) ₂	Cr(V)-комп. восстановл. Cr(VI)	0,3*	2,08	37±3	ОИЯИ, 1984
Пропандиол	C ₃ D ₆ (OD) ₂	"-	0,3*	2,08	40±2	ОИЯИ, 1986

* В "замороженном" режиме T = 0,02 К.

Комплексы Cr(V) в ДДЦ в литературе не описаны. В диссертации проведено исследование комплексов методом ЭПР. Спектральные параметры комплекса в недеирированном диоле хорошо согласуются с литературными данными.

В синтезированном комплексе был исследован процесс ДДЦ. В июне 1986 г. на ускорителе ИФВЭ (Серпухов) была введена в эксплуатацию мишень с "замороженной" поляризацией дейтронов. В рабочем веществе, представляющем собой комплексное соединение Cr(V) в ДДЦ, получена поляризация дейтронов, равная $40 \pm 2\%$ в магнитном поле напряженностью 2,08 Т при $T = 0,3$ К. Объем рабочего вещества 60 см^3 . Достигнутая поляризация была "заморожена" при $T = 0,02$ К в магнитном поле напряженностью $H = 0,53$ Т. Время релаксации составило более 1000 часов. Мишень использовалась в эксперименте на ускорителе ИФВЭ (Серпухов), в котором впервые была измерена асимметрия выхода π^0 -мезонов в инклюзивных реакциях $\pi^- + d \rightarrow \pi^0 + X$, $K^- + d \rightarrow \pi^0 + X$, $\bar{p} + d \rightarrow \pi^0 + X$ при импульсе 40 ГэВ/с.

Таким образом, нами впервые осуществлен синтез комплекса Cr(V) в полностью дейтерированных диолах для мишеней с поляризованными дейтронами. Основные результаты, полученные в ЛЯП ОИЯИ в области рабочих веществ мишени с поляризованными дейтронами, приведены в таблице 2.

В VI главе изложен фотохимический синтез соединения хрома (V) в пентаноле для поляризованной мишени с повышенной стойкостью к радиационным повреждениям.

Одноатомные спирты, такие, как пентанол $C_5H_{11}OH$, обладают повышенной стойкостью к радиационным повреждениям по сравнению с диолами, которые широко используются в поляризованных мишенях. В экспериментах на ускорителях через вещество мишени проходит пучок ускоренных частиц, вызывая радиационные повреждения вещества. Эти повреждения снижают достигнутую поляризацию ядер. Снижение поляризации принято оценивать характеристической дозой деполяризации мишени Φ_0 , способной снизить поляризацию в e раз от начальной величины. Для мишени на основе диолов $\Phi_0 = (1-2,5) \cdot 10^{14}$ электрон/см². Для мишени на основе пентанола $\Phi_0 = 5 \cdot 10^{14}$ электрон/см².

Кроме того, мишени на основе диолов содержат 10% (весовых) поляризуемых протонов, а мишени на основе пентанола содержат 14% поляризуемых протонов.

Учитывая эти характеристики пентанола, а также свойства Cr(V) в качестве парамагнитной добавки к рабочему веществу мишени, целесообразно было синтезировать Cr(V) в пентаноле. Однако темного восстановления Cr(VI) в Cr(V), как в диолах, в пентаноле осуществить не удалось.

В диссертации предложен новый способ синтеза соединения Cr(V) в пентаноле. С этой целью было проведено исследование фотохимических и последующих темновых реакций при лазерном облучении растворов бихромата аммония (БХА) $(NH_4)_2Cr_2O_7$ в пентаноле $C_5H_{11}OH$. Экспонирование раствора гелий-кадмиевым лазером ($\lambda = 441$ нм) непосредственно в резонаторе радиоспектрометра привело к появлению характерного для Cr(V) сигнала ЭПР с $g = 1,973$. Кинетические кривые изменения концентрации соединений Cr(V) в фотохимических и темновых процессах приведены на рис.3. Видно, что при выключении света концентрация соединений Cr(V)

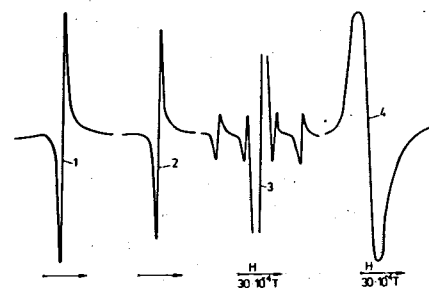


Рис.3 Спектры ЭПР соединений Cr(V) в пентаноле. 1 - раствор облучен 1 мин. светом лазера ($\lambda = 441$ нм) (концентрация БХА - 10^{-2} моль/л); 2 - через 0,5 мин. после прекращения облучения (концентрация БХА - 10^{-2} моль/л); 3 - раствор облучен лазером в течение 1 мин. (концентрация БХА - 1 моль/л, $T = 295$ К); 4 - раствор облучен лазером в течение 1 мин. (концентрация БХА - 1 моль/л, $T = 77$ К).

изменяется незначительно, а форма линии ЭПР остается практически неизменной. Повышение исходной концентрации БХА в растворе приводит к значительному повышению интенсивности спектра ЭПР Cr(V). При этом наблюдаются четыре линии СТС от ^{53}Cr . Соотношение интенсивностей и ширины компонент СТС свидетельствует, что они принадлежат спектру соединений Cr(V) одного сорта.

В исследуемой системе не обнаружено соединения Cr(III) и других парамагнитных продуктов.

Для повышения растворимости БХА в пентаноле в раствор добавлялся краун-эфир дибензо-18-краун-6. При этом скорость фотогенерации соединений Cr(V) заметно повышается. Однако длительное облучение приводит к быстрой гибели соединений Cr(V).

На основании полученных результатов есть все основания ожидать, что соединения Cr(V), синтезированные под воздействием лазерного облучения, смогут эффективно работать в поляризованных мишенях.

В заключении сформулированы основные результаты диссертации:

1. Впервые в Советском Союзе синтезировано рабочее вещество для поляризованных протонных мишеней - комплексное соединение Cr(V) в пропандиоле-1,2 для мишеней с "замороженной" поляризацией. На основе синтезированного вещества созданы две поляризованные протонные мишени с рабочим объемом 15 и 60 см^3 .

Показано, что синтезированное вещество на основе комплекса Cr(V) в пропандиоле-1,2 позволяет получать поляризацию протонов, близкую к 100%, при времени релаксации более 1000 часов.

В мишени объемом 15 см³ в магнитном поле 2,69 Т при температуре 0,3 К получена поляризация (98±2)%. Достигнутая поляризация "замораживается" при температуре 0,035 К и поле 1 Т. Мишень использовалась в экспериментах на синхротронном ОИЯИ в 1975-76 гг., в настоящее время работает в эксперименте на ускорителе ЛИИФ (Ленинград).

В мишени 60 см³ получена поляризация протонов, равная (83±3)% в магнитном поле H = 2,1 Т при температуре 0,4 К. В "замороженном" режиме при температуре 0,02 К и поле 0,45 Т время релаксации поляризации более 1000 часов. Мишень используется в экспериментах на ускорителе ИФВЭ (Серпухов).

2. Впервые осуществлен синтез комплексов Cr(V) в полностью дейтерированных диолах. Созданное рабочее вещество - комплекс Cr(V) в полностью дейтерированном пропандиоле-1,2 обеспечило максимальную поляризацию дейтронов, равную 40±2%. Время релаксации поляризации дейтронов при T = 0,02 К и H = 0,53 Т составило 1000 часов. Это вещество выбрано в качестве рабочего вещества для мишени с "замороженной" поляризацией ядер дейтерия, которая была создана в ЛЯП ОИЯИ в 1986 г. и была использована в экспериментах на ускорителе в ИФВЭ (Серпухов).

3. Впервые создано твердое при комнатной температуре вещество для мишени с поляризованными протонами на основе полиэтилена с иминоксильным свободным стабильным радикалом. Рабочее вещество мишени содержит более 14% свободных протонов. Поляризация протонов составила 50% в магнитном поле H = 2,69 Т при температуре T = 0,1 К. Показана возможность применения этого вещества в мишени с "замороженной" поляризацией протонов.

4. Впервые осуществлен фотохимический синтез под действием лазерного облучения соединения Cr(V) в пентаноле с целью создания рабочего вещества мишени, обладающего повышенной стойкостью к воздействию радиационных повреждений.

5. Проведено исследование методом ЭПР стабильного комплекса Cr(V) HMBA-Cr(V) в растворах пропандиола-1,2, дейтерированного этандиола и этанола с целью изучения возможности использования этого комплекса в рабочем веществе мишени с поляризованными протонами и дейтронами. Показано, что этот комплекс по своим характеристикам уступает комплексам Cr(V), синтезированным в диолах.

6. Показано, что разработанные методы синтеза и контроля позволяют получать рабочее вещество для поляризованных мишеней, характеристики которых с точностью 10% повторяются.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Н.С.Борисов, Э.И.Бунятова и др. Динамическая поляризация протонов в полиэтилене при сверхнизких температурах. Препринт ОИЯИ, Р6-7408, Дубна, 1973.
2. Н.С.Борисов, Э.И.Бунятова и др. Протонная поляризованная "замороженная" мишень ОИЯИ. ПТЭ, 1978, 2, 32.
3. Э.И.Бунятова и др. Исследование методом ЭПР стабильного комплекса хрома (V) в различных растворителях. Препринт ОИЯИ, I2-82-732, Дубна, 1982; В кн.: Международный семинар по спиновым явлениям в физике высоких энергий, ИФВЭ, Серпухов, 1984, с.112.
4. E.I.Bunyatova, N.Bubnov. Synthesis of Chromium (V) Complex on the Basis of Deuterated Ethanediol for a Polarized Deuteron Target. Nucl.Instr. and Meth., 1984, 219, 297.
5. V.V.Poljakov, ..., E.I.Bunyatova et al. A Medium Size Polarised Deuteron Target. Nucl.Instr. and Meth., 1984, 220, 399.
6. Н.С.Борисов, Э.И.Бунятова и др. Дейтронная поляризованная "замороженная" мишень объемом 60 см³. В кн.: II Международный семинар по спиновым явлениям в физике высоких энергий, Серпухов, 1985, I2I.
7. E.I.Bunyatova, N.N.Bubnov. Synthesis of Chromium (V) Complex in Deuterated Propanediol for a Target with "Frozen" Polarisation of Deuterons. Nucl.Instr. and Meth., 1987, A254, 252.
8. Э.И.Бунятова и др. Фотохимический синтез соединения Cr(V) в пентаноле для мишени с поляризованными ядрами водорода. Препринт ОИЯИ, PI2-87-796, Дубна, 1987.
9. N.S.Borisov, E.I.Bunyatova et al. Frozen Spin Polarized Deuteron Target 60 cm³ in Volume. J. of Physics E: Sci.Instr., 1988, 21, 12, 1179.
10. В.Д.Апокин, ..., Э.И.Бунятова и др. Первые результаты по измерению азимутальной асимметрии рождения π^0 -мезонов в области фрагментации пучка на поляризованных дейтронах. ИФВЭ, 88-79, Серпухов, 1988.

Рукопись поступила в издательский отдел
7 февраля 1989 года.