

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

Б-201

2/IV-79

P1 - 12082

1262/2-79

М.П.Баландин, А.Л.Бучаченко, В.С.Евсеев,
В.И.Кудинов, Т.Н.Мамедов, Ю.В.Обухов,
В.С.Роганов, О.П.Ткачева, М.В.Фронтасьева

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЮ-МЕЗОАТОМОВ УГЛЕРОДА
И КИСЛОРОДА С МОЛЕКУЛАМИ АЗОТОКИСНОГО
СТАБИЛЬНОГО МОНОРАДИКАЛА И ЕГО АМИНА

1979

P1 - 12082

М.П.Баландин, А.Л.Бучаченко,¹ В.С.Евсеев,
В.И.Кудинов,² Т.Н.Мамедов, Ю.В.Обухов,²
В.С.Роганов, О.П.Ткачева,³ М.В.Фронтасьева

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЮ-МЕЗОАТОМОВ УГЛЕРОДА
И КИСЛОРОДА С МОЛЕКУЛАМИ АЗОТОКИСНОГО
СТАБИЛЬНОГО МОНОРАДИКАЛА И ЕГО АМИНА

Направлено в журнал "Химия высоких энергий"



¹ ИХФ АН СССР, Москва.

² ИТЭФ, Москва.

³ Дубненский филиал МИРЭА.

Баландин М.П. и др.

PI - 12082

Взаимодействие мю-мезоатомов углерода и кислорода с молекулами азотокисного стабильного монорадикала и его амина

Методом прецессии спина мюона в слабом магнитном поле измерена остаточная поляризация отрицательных мюонов при комнатной температуре в растворах азотокисного стабильного монорадикала в воде и бензоле, а также в чистом радикале и его амине при температуре 77 и 300°K. Определены предельные значения скорости вступления в химическую реакцию с радикалом мезоатомов кислорода и углерода. Обнаружена релаксация спина мюона в чистом радикале и его амине и зависимость времени релаксации от температуры. Обсуждаются возможные причины релаксации спина мюона в этих соединениях.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1979

Balandin M.P. et al.

PI- 12082

Interaction of C and O Mesic Atoms with Molecules of Nitricoxide Stable Monoradical and its Amine

The values of the residual polarization of negative muons in nitricoxide stable monoradical in water and benzene have been measured at room temperature and also in pure radical and its amine at temperatures 300 and 77°K by the muon spin precession method in weak magnetic field. The chemical reaction rates of oxygen and carbon mesic atoms with radical have been calculated. The muon spin relaxation in pure radical and its amine and the dependence of relaxation time versus temperature have been obtained. The possible causes of the muon spin relaxation in such compounds have been discussed.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research.

Dubna 1979

Результаты измерения по величине остаточной поляризации μ^- -мезонов скоростей химических реакций мезоатомов кислорода и углерода /химических аналогов обычных атомов азота и бора, обозначаемых нами μ^N и μ^B соответственно/ показывают /1-3/, что скорости реакций μ^N в воде примерно на порядок больше, чем μ^B в углеводородах.

Для детального исследования различий в химии атомарных азота и бора необходимо в первую очередь измерить скорости реакций μ^N и μ^B с одной и той же молекулой /или группой атомов/ в условиях, когда другие факторы, определяющие протекание реакций, являются одинаковыми. Такая возможность реализуется, если изучать взаимодействие μ^N , возникающего при остановке μ^- -мезонов в водном растворе стабильного азотокисного радикала \dot{R} /его структурная формула показана на рис. 1/, с радикальным центром этой молекулы и взаимодействие с этим же центром мезоатома μ^B , образующегося в бензольном растворе \dot{R} .

Действительно, рассмотрим возможные каналы химических реакций μ^N в растворе $H_2O + \dot{R}$ и μ^B в растворе $C_6H_6 + \dot{R}$.

Как следует из /1-3/, наличие заметной остаточной поляризации во многих веществах, в том числе и в H_2O и C_6H_6 , обусловлено протеканием быстрых химических реакций μ^N и μ^B /с радикалами, возникающими вблизи места образования мезоатома за счет радиолиза окружающей среды/, приводящих к образованию диамагнитных соединений этих мезоатомов. Если при увеличении молярной концентрации \dot{R} в H_2O или C_6H_6 величина остаточной поляризации растет нелинейно, это означает, что мезоатом вступает в быструю химическую реакцию /с образованием

диамагнитного соединения мезоатома/, конкурирующую с реакциями, протекающими в чистом растворителе /где реакции мезоатомов с молекулами энергетически запрещены/.

Мезоатомы μN в водном растворе \dot{R} могут взаимодействовать только с радикальным центром $>N-\dot{O}$ с образованием диамагнитного продукта /например, $>N-\mu N=O$ /, поскольку реакции такого рода с остальными группами /кроме OH / энергетически запрещены /4/. Мезоатомы μV также могут реагировать практически только с радикальным центром с образованием диамагнитного соединения $>N-\mu V=O$. Как следует из целого ряда данных /1/, наличие группы CH_3 в углеводородах не приводит к увеличению величины остаточной поляризации. Наличие группы OH в составе \dot{R} /см. рис. 1/ в пределах экспериментальных погрешностей также не влияет на величину остаточной поляризации при измерении ее зависимости от концентрации \dot{R} , т.е. реакциями с группой OH также можно пренебречь.

Как это следует из /5,6/, полярность растворителя не изменяет скорости протекания химических реакций на радикальном центре азотокисного монорадикала.

Важно также обратить внимание на то, что радиусы μN и μV близки, и это определяет схожесть диффузной кинетики этих мезоатомов в средах H_2O и C_6H_6 /, имеющих примерно одинаковую вязкость /7/.

Таким образом, отличие в скорости взаимодействия μN и μV с группой $>N-\dot{O}$, которое могло быть зарегистрировано в эксперименте, с большой степенью вероятности следует относить к различию в эффективности соударения этих двух мезоатомов с радикальной группой, т.е. к различию в реакционной способности μN и μV .

Эксперименты были выполнены на мюонном пучке синхроциклотрона Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ. Величина остаточной поляризации определялась методом прецессии спина мюона в магнитном поле по отношению к графитовой мишени. Значения относительной остаточной поляризации a/a_c для концентрационных зависимостей в воде и бензоле при комнатной температуре приведены в табл. 1 и на рис. 1 и 2. В водном растворе радикала наблюдается /см. табл. 1/ заметное увеличение парамет-

Таблица 1

Зависимость a/a_c от относительной молярной концентрации радикала $[\dot{R}]$ в процентах в воде и бензоле

Вода		Бензол	
a/a_c	$[\dot{R}],\%$	a/a_c	$[\dot{R}],\%$
$0,42 \pm 0,01$	0,0	$0,35 \pm 0,03$	0,0
$0,45 \pm 0,03$	0,006	$0,35 \pm 0,03$	0,16
$0,49 \pm 0,03$	0,010	$0,37 \pm 0,03$	0,47
$0,51 \pm 0,03$	0,012	$0,43 \pm 0,03$	0,62
$0,57 \pm 0,04$	0,021	$0,56 \pm 0,04$	0,95
$0,55 \pm 0,03$	0,025	$0,64 \pm 0,03$	1,89
$0,48 \pm 0,05$	0,030	$0,75 \pm 0,03$	3,70
$0,53 \pm 0,03$	0,050	$0,79 \pm 0,02$	5,50
$0,57 \pm 0,05$	0,060	$0,82 \pm 0,04$	7,15
$0,62 \pm 0,03$	0,089	$0,82 \pm 0,03$	8,50
$0,59 \pm 0,03$	0,105	$0,95 \pm 0,05$	100,0
$0,58 \pm 0,03$	0,119		
$0,60 \pm 0,03$	0,209		
$0,67 \pm 0,03$	0,419		
$0,68 \pm 0,03$	0,795		

ра a/a_c уже при относительной молярной концентрации 10^{-4} . Это свидетельствует о протекании быстрой химической реакции $\mu N + >N-\dot{O} \rightarrow >N-\mu N=O$. В бензольном растворе аналогичное увеличение a/a_c имеет место при существенно больших концентрациях стабильного радикала.

Значение a/a_c для чистого азотокисного радикала, включенное в концентрационную зависимость для бензола /см. табл. 1/, получено с учетом обнаруженной нами /см. табл. 2/ медленной релаксации спина мюона и определяется экстраполированной к нулю времени величиной коэффициента асимметрии a_0 . Это значение a/a_c хорошо согласуется со значениями a/a_c на плато бензольной концентрационной зависимости /см. рис. 2/ и включено нами в процедуру обработки для получения значения скорости реакции μV с радикальным центром.

Концентрационные зависимости, представленные в табл. 1 и на рис. 1,2, обработаны методом наименьших квадратов по формулам, аналогичным формуле из ^{12/} :

$$\frac{a}{a_c} = \frac{a_0}{a_c} \frac{\lambda_1}{\lambda_{01}} \frac{1 + \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \frac{N_1}{N_2} - 1 \right) [R]}{1 + \left(\frac{\lambda_{02}}{\lambda_{01}} \frac{N_1}{N_2} - 1 \right) [R]}$$

где a_0 - коэффициент асимметрии электронов распада мюонов после завершения мезоатомного каскада; N_1 и N_2 - количество молекул в литре растворителя и чистого растворимого вещества; λ_1 и λ_2 - скорости реакций мезоатома в чистом растворителе и чистом растворимом веществе, приводящих к образованию диамагнитных продуктов; λ_{01} и λ_{02} - скорости для всех реакций мезоатома; $[R]$ - относительная молярная концентрация растворимого вещества /свободного стабильного радикала R /.

При такой обработке для водного раствора \dot{R} получено на уровне достоверности 95%* значение отношения

$$\frac{\lambda_{02}}{\lambda_{01}} = 300_{-220}^{+900}. \text{ Предельное значение для скорости реак-}$$

ции λ_{01} при комнатной температуре получено нами при обработке температурной зависимости a/a_c в воде ^{1-3/} с энергией активации $E_a = 0$ и учетом несимметричного распределения вероятности определения значения параметра: $\lambda_{01} \geq 1,5 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Отсюда следует, что для реакции $\mu N + \dot{R} \lambda_{02} \geq 1,2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$.

Отметим, что нижняя граница для величины скорости, полученная из температурных, концентрационных и т.п. зависимостей a/a_c , слабо зависит от уровня достоверности. Так, для воды $\frac{\lambda_{02}}{\lambda_{01}} = 300_{-170}^{+440}$ при уровне достоверности 66%.

* Далее везде приводятся результаты на уровне достоверности 95%, если это специально не оговорено.

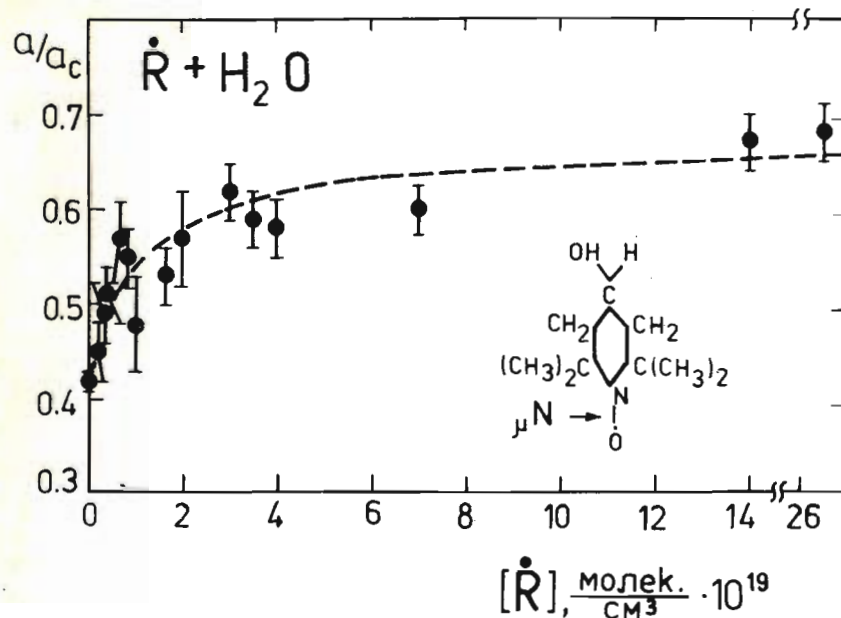


Рис. 1. Зависимость остаточной поляризации a/a_c отрицательных мюонов от концентрации азотокисного радикала $[R]$ в воде /пунктирная кривая проведена по минимуму $\chi^2/$. Четыре точки при больших концентрациях R получены при использовании \dot{R} , изображенном на рисунке, а остальные точки взяты из работы ^{11/}, где использовался \dot{R} с атомом водорода вместо группы OH .

Для бензольного раствора \dot{R} в результате обработки получено $\frac{\lambda_{02}}{\lambda_{01}} = 21,5_{-8}^{+18}$; $\lambda_{01} = (0,25_{-0,08}^{+0,17}) \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ из обработки данных по зависимости a/a_c от радиационной стойкости ^{1/} и $\lambda_{02} = (5,4_{-2,7}^{+4,9}) \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$.

Для предела отношения скоростей λ_{02} в воде и бензоле получено значение $\lambda_{02}^{H_2O} / \lambda_{02}^{C_6H_6} \geq 12$, определяющее различие в реакционной способности атомарных радикалов μN и μB по отношению к группе $>N-O$.

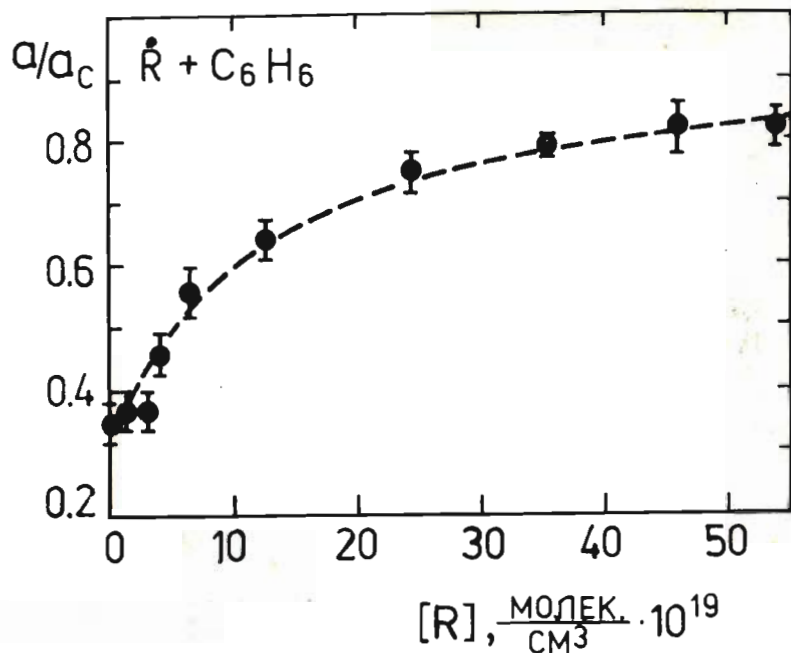


Рис. 2. Зависимость остаточной поляризации a/a_c отрицательных мюонов от концентрации $[R]$ в бензоле /пунктирная кривая проведена по минимуму χ^2 /. Три точки при малых концентрациях взяты из работы ¹¹/, где использовался $[R]$ с атомом водорода вместо группы OH .

Предельное значение для скорости λ_{02} в водном растворе \dot{R} соответствует среднему времени реакции $t > 7 \cdot 10^{-13}$ с, которое определяется временем пролета термализованным μ^- межмолекулярного расстояния в чистом \dot{R} . Это означает, что μ^- вступает в реакцию при первом же соударении с молекулой стабильного радикала и скорость реакции ограничена лишь диффузией мезоатома ¹¹/.

Поскольку в реакции $\mu^- + \dot{R}$ отношение $\frac{\lambda_{02}}{\lambda_{01}} \geq 80$,

то это обстоятельство может быть использовано для проведения некоторых оценок. Так, например, можно сделать оценку относительно количества нестабильных радикалов в чистой воде к моменту вступления μ^- в реакцию с ними

/через 10^{-11} с после импульсного радиолиза ¹¹/ . Предполагая, что эффективность соударения μ^- с \dot{R} и с радикалами H , O , OH , образующимися при радиолизе воды вблизи места образования мезоатома, одна и та же /т.е. что константы скоростей для этих реакций одинаковы/, получим, что при комнатной температуре концентрация нестабильных радикалов в воде не превышает 1%.

После того как нами была обнаружена медленная релаксация спина мюона в чистом \dot{R} при 300 К, были выполнены измерения значения a_0 и T_p /время релаксации/ в \dot{R} при 77 К и его аминной форме, где вместо группы $>\text{N}-\text{O}$ имеется группа $>\text{N}-\text{H}$ при 300 и 77 К. Результаты приведены в табл. 2, где значения a/a_c даны в момент времени $t=0$ /время остановки мюона в мишени/.

Таблица 2

Коэффициент асимметрии электронов $\mu^- \rightarrow e^-$ распада a/a_c и время релаксации T_p спина мюона в азотокисном стабильном радикале и его амине

Вещество	300 К		77 К	
	a/a_c	T_p , мкс	a/a_c	T_p , мкс
Радикал	$0,95 \pm 0,05$	$6,3 \pm 0,7$	$0,86 \pm 0,07$	$2,2 \pm 0,2$
Амин	$0,79 \pm 0,06$	$3,6 \pm 0,4$	$0,96 \pm 0,08$	$1,2 \pm 0,2$

Ранее нами сообщалось ⁸/ о наблюдении релаксации мюонного спина в окислах и возможных причинах ее возникновения в твердых телах. Наличие заметного значения T_p в \dot{R} может быть объяснено на основе взаимодействия спина мюона, находящегося вместе с мезоатомом в составе диамагнитного соединения $>\text{N}-\mu^- \text{N}=\text{O}$, с магнитными моментами окружающих стабильных радикалов и радикалов, образующихся при радиолизе среды.

Согласно ⁹/ относительно слабая температурная зависимость T_p в \dot{R} может быть обусловлена колебательными, вращательными и т.п. движениями окружающих мезоатом радикалов. Для сравнения отметим, что трансля-

ционное движение μ^+ -мезона в парамагнитных соединениях^{10/} приводит к гораздо более сильной зависимости T_p от температуры.

Наличие достаточно малого времени релаксации в амине, не содержащем существенных примесей стабильного радикала /менее 10^{-3} /, может быть объяснено, если учесть^{16/}, что при радиолизе амина образуются относительно долгоживущие /со временем жизни $\approx 10^{-3}$ с/ радикалы. То обстоятельство, что плотность амина существенно выше, чем $\dot{R}^{16/}$, и с учетом того, что время релаксации сильно зависит от расстояния r до парамагнитного центра^{19/} ($T_p \sim r^{-6}$), позволяет объяснить, что T_p в амине меньше, чем в \dot{R} . Относительно слабая температурная зависимость в амине объясняется теми же причинами, что и в случае \dot{R} .

Следует отметить, что во всех других органических соединениях, радиолиз которых не сопровождается образованием относительно долгоживущих радикалов, при обработке прецессионных кривых мы не наблюдали уменьшения амплитуды прецессии мезонного спина, т.е. в этих соединениях T_p больше нескольких десятков микросекунд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Evseev V.S. Muon Physics, Acad.Press, 1975, v.3, p.235.
2. Джураев А.А. и др. ЯФ, 1972, 16, с.114; Джураев А.А. и др. ЖЭТФ, 1972, 62, с.2210.
3. Джураев А.А. и др. ОИЯИ, Р14-7213, Дубна, 1973; Таммет Э.В. ЯФ, 1976, 23, с.1042.
4. Энергия разрыва химической связи. Потенциал ионизации и сродства к электрону. Справочник. Изд-во АН СССР, М., 1974.
5. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинематика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. "Химия", М., 1973.
6. Бучаченко А.А., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. "Химия", М., 1973.
7. Колдин Е. Быстрые реакции в растворе. "Мир", М., 1966.
8. Евсеев В.С. и др. Письма в ЖЭТФ, 1978, 27, с.249.
9. Лебедев Я.С., Муромцев В.И. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. "Химия", М., 1972.

10. Гребинник В.Г. и др. ОИЯИ, Д1,2,14-10908, Дубна, 1977, с.266.

11. Евсеев В.С. и др. ОИЯИ, Д1,2,14-10908, Дубна, 1977, с.319.

Рукопись поступила в издательский отдел
14 декабря 1978 года.