



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

4583/2-80

22/9-80
P1-80-380

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ
ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ И ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ МЮОНОВ
В НИТРОКСИЛЬНОМ СТАБИЛЬНОМ РАДИКАЛЕ,
ТРИАЦЕТОНАМИНЕ И МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНОЛЕ

Направлено в журнал "Химия высоких энергий"

1980

Ранее нами была определена ^{1/} скорость химической реакции мезоатома углерода /являющегося химическим аналогом атома бора и обозначаемого нами символом μ^B / с молекулой стабильного нитроксильного монорадикала \dot{R} . На основании совокупности данных по деполаризации отрицательных мюонов в углеводородах было сделано предположение, что исследуемая в ^{1/} реакция представляет результат взаимодействия μ^B с радикальным центром $>N-O$ с образованием диамагнитного соединения $>N - \mu^B = 0$, а взаимодействием с остальными группами молекулы стабильного радикала (H, CH_3, OH) можно пренебречь.

В настоящей работе представлены результаты новых исследований, подтверждающих правильность предположений, сделанных в ^{1/}, а также исследований деполаризации положительных мюонов в нитроксильном стабильном радикале и триацетонамине. Используя методику, описанную ранее ^{1/}, мы измерили концентрационные зависимости коэффициента асимметрии a в угловом распределении электронов μ^+ -распада в бензольных растворах триацетонамина и метилциклогексанола. Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2 по отношению к a_c -коэффициенту асимметрии в углеороде, что соответствует отношению остаточной поляризации ($a/a_c = P/P_c$). Характерной особенностью молекул данных соединений является наличие тех же групп, что и в молекуле стабильного радикала \dot{R} , за исключением радикального центра. На рис. 1 и 2 крайние точки справа относятся к 100%-ному триацетонамину и метилциклогексанолу соответственно. В случае триацетонамина приведено значение остаточной поляризации, полученное с учетом времени релаксации T_p /при обработке использовалось выражение $a \exp[-t/T_p]$ / спина отрицательного мюона. В растворах триацетонамина и метилциклогексанола в бензоле, а также в исходном метилциклогексаноле и бензоле, как и в ранее исследованных органических жидкостях, не содержащих стабильных радикалов, релаксация спина отрицательного мюона не обнаружена.

Обработка полученных результатов по способу, описанному в ^{1/}, привела к следующим значениям /на уровне достоверности 66% / для величины отношения скорости λ_{02} реакции μ^B с растворенным веществом и скорости λ_{01} реакции μ^B в бензоле $\lambda_{02}/\lambda_{01} = 7,0_{-1,4}^{+3,0}$ для триацетонамина и $\lambda_{02}/\lambda_{01} = 3,4_{-1,4}^{+3,0}$ для метилциклогексанола. Так же, как это было в работе ^{1/}, наблюдается устойчивость нижней границы для величины отношения $\lambda_{02}/\lambda_{01}$ в зависимости

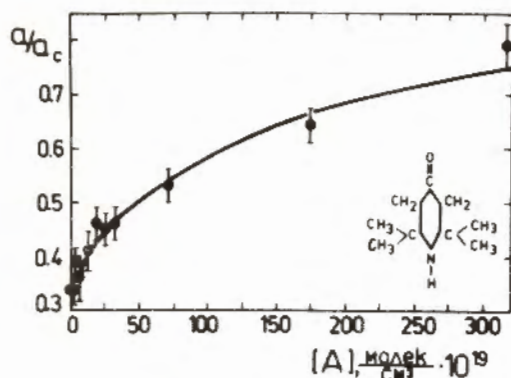


Рис.1. Концентрационная зависимость величины остаточной поляризации /по отношению к графиту/ отрицательных мюонов в бензольном растворе триацетонамина.

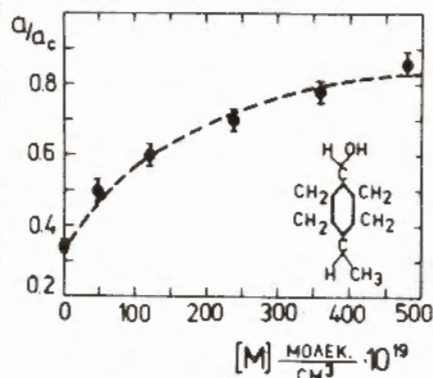


Рис.2. Концентрационная зависимость величины остаточной поляризации /по отношению к графиту/ в бензольном растворе метилциклогексанола.

от. уровня достоверности. Так, например, на уровне достоверности 95% отношение скоростей для метилциклогексанола $\lambda_{02}/\lambda_{01} = 3,4^{+4,6}_{-1,8}$.

То обстоятельство, что в пределах экспериментальных погрешностей значения $\lambda_{02}/\lambda_{01}$ для обоих исследуемых в настоящей работе веществ близки, несмотря, например, на большое различие в количестве групп CH_3 , свидетельствует в пользу допущения, сделанного в ^{1/}, относительно малой скорости взаимодействия μ^{\pm} с CH_3 . В работе ^{1/} показано, что вероятность реакции μ^{\pm} с группой OH также мала. Реакцией μ^{\pm} с кислородом в молекуле триацетонамина /см. рис.1/ можно пренебречь, поскольку она энергетически невыгодна.

Примерно в пять раз большая скорость реакции μ^{\pm} с триацетонамином и метилциклогексанолам по сравнению со скоростью реакции в бензоле не противоречит представлению о том, что во всех этих веществах реакции μ^{\pm} происходят с радикалами, образованными вблизи места остановки мюона ^{2/}; действительно, радиационный выход G_R в бензоле примерно на порядок меньше, чем в углеводородах с насыщенными связями и их производных ^{2/}, и в пределах экспериментальных погрешностей среднее значение отношения $\lambda_{02}/\lambda_{01}$ для двух исследуемых веществ соответствует отношению значений параметра G_R .

Полученные в данной работе значения отношения $\lambda_{02}/\lambda_{01}$ существенно меньше, чем значение аналогичного отношения для

реакции μ^{\pm} с молекулой стабильного радикала ^{1/}. Это означает, что результаты работы ^{1/}, действительно, относятся к реакции взаимодействия μ^{\pm} с радикальным центром $>\text{N}-\dot{\text{O}}$.

В работе ^{1/} нами впервые было обнаружено заметное время релаксации спина отрицательного мюона и температурная зависимость времени релаксации в нитроксильном стабильном радикале и триацетонамине. Эти данные интерпретировались на основе представлений о влиянии колебаний окружающих молекул на спин отрицательного мюона, стабилизированного в пространстве в результате вхождения мезоатома в диамагнитное соединение. Ввиду того, что в литературе обсуждаются вопросы о роли трековых эффектов в химии мюония и о влиянии различных параметров на процесс релаксации спина положительного и отрицательного мюонов ^{3,4/}, в настоящей работе нами проведено исследование депolarизации положительных мюонов в поликристаллических нитроксильном радикале и триацетонамине при температуре 300 и 77°K. Полученные значения остаточной поляризации с учетом релаксации спинов μ^{\pm} -мюонов и значения времени релаксации приведены в табл.1. Поскольку основной реакцией мюония при взаимодействии с органическими соединениями, содержащими насыщенные связи, является образование диамагнитной молекулы MuH ^{5/}, разные значения $a/a_{\text{бром}}$ для нитроксильного радикала и триацетонамина свидетельствуют о различной скорости реакции Mu с этими соединениями /см. ниже/. Различные значения a/a_c для нитроксильного радикала, триацетонамина и метилциклогексанола /при одинаковой температуре/ обусловлены различиями в относительном вкладе реакций, которые приводят к образованию диамагнитных продуктов, содержащих мезоатом, поскольку для мезоатома в органических соединениях с насыщенными связями возможно образование как диамагнитных, так и парамагнитных продуктов. То обстоятельство, что a/a_c при двух температурах /табл.1/ не различается в пределах ошибок, определяется большими скоростями реакций, такими, что при 77°K и 300°K значение поляризации еще находится на плато температурной зависимости.

Прежде чем интерпретировать полученные для положительных мюонов значения времени релаксации T_p , необходимо обратить внимание на различия в поведении положительного и отрицательного мюонов перед образованием соответственно мюония и мезоатома.

Согласно модели, развитой в работе ^{6/}, образование атомарного мюония при замедлении положительного мюона становится возможным, когда кинетическая энергия мюона попадает в определенный интервал /"щель Оре"/ значений, определяемых потенциалом ионизации мюония и молекул среды и первым уровнем электронного возбуждения этих молекул. Для подавляющего числа органических соединений образование атомарного мюония происходит при энергии мюона ≤ 10 эВ.

Таблица 1

Относительная остаточная поляризация и время релаксации спинов положительных и отрицательных мюонов в поликристаллическом нитроксильном стабильном радикале и триацетонамине при температуре 77 и 300°K. Для отрицательных мюонов остаточная поляризация определялась по отношению к графиту $a/a_c = 4,95 \pm 0,15/$, а для положительных мюонов - по отношению к бромформу $a/a_{\text{бром.}} = 29,35 \pm 0,30/$. Нижний предел T_p для триацетонамина определен на уровне достоверности 68%.

Мюон	Мишень	a/a_c (a/a _{бром.})	a/a_c (a/a _{бром.})	T_p	T_p
		/77°K/	/300°K/	мкс /77°K/	мкс /300°K/
μ^+	Радикал	0,64±0,02	0,98±0,02	6,4±0,5	10,5 ⁺⁷ _{-1,7}
	Триацетон-амин	0,35±0,02	0,44±0,02	4,2±0,5	≥ 9
μ^-	Радикал	0,86±0,07	0,95±0,05	2,2±0,2	6,3±0,7
	Триацетон-амин	0,96±0,08	0,79±0,06	1,2±0,02	3,6±0,4

Теоретическое рассмотрение вопроса о том, при какой энергии происходит атомный захват отрицательного мюона и образование мезоатома, приводит к довольно большому интервалу возможных значений этой энергии ^{7/} /от 10⁻² до 10² эВ/, хотя большинство авторов определяет энергию атомного захвата равной нескольким десяткам эВ ^{8/}. Поэтому следует допустить, что образование мезоатома и мюония происходит вблизи трека, и следует принимать во внимание влияние трека на химические реакции мезоатома и мюония и на релаксацию спина μ^\pm -мюонов.

Вследствие того, что в начальной стадии мезоатомного каскада испускается большое количество оже-электронов, вокруг места образования мезоатома возникает зона радиолитиза с повышенной температурой и нарушениями кристаллической решетки ^{2,9/}. Возможен также "кулоновский взрыв" молекулы ^{2/}, обусловленный быстрым образованием положительного электрического заряда на ней. Ввиду большой химической активности мезоатома и достаточно высокой концентрации радикалов в зоне радиолитиза мезоатом вступает в химические реакции внутри объема диаметром в не-

сколько десятков ангстрем. По этой причине спин отрицательного мюона может в течение длительного времени испытывать влияние локальных магнитных полей, создаваемых долгоживущими радикалами /в триацетонамине могут образовываться радикалы, живущие 10⁻³ с и больше при комнатной температуре ^{10/}/.

Общее рассмотрение поведения мюония и мезоатомов в исследуемых соединениях включает в себя также и вопрос о возможности протекания химических реакций в надтепловой области энергий. Химические реакции горячих атомов становятся возможны, когда кинетическая энергия атомов уменьшается до определенного значения E_0 . При этом взаимодействие быстрого атома с молекулами среды происходит путем столкновений по типу жестких сфер ^{11/}. Атомы, замедлившиеся до скоростей, при которых столкновение по типу жестких сфер становится невозможным, взаимодействуют с окружающими молекулами по механизму неупругих соударений атом - молекула. Область энергий, в которой происходят такие неупругие столкновения, приводящие к надтепловым химическим реакциям, лежат несколько выше энергии связи атома в молекуле. Для реакции, сопровождающейся отрывом атома водорода /энергия связи 3-4 эВ для органических соединений/, следует допустить возможность протекания надтепловых реакций для мюония, образующегося с энергией, соответствующей верхней границе "щели Оре".

Мезоатом μ^B или μ^N получает за счет отдачи при испускании оже-электронов и квантов мезорентгеновского излучения не более 1 эВ. При полной ионизации такой молекулы, как H₂O, вследствие кулоновского взрыва мезоатом μ^N может получить кинетическую энергию максимум 6 эВ, однако в случае длинных молекул концентрация положительного заряда вблизи мезоатома намного меньше. Поэтому для легких мезоатомов в исследуемых соединениях надтепловые реакции, по-видимому, не должны иметь места.

В дальнейшем при получении скоростей химических реакций мюония и мезоатомов из данных по деполаризации мы будем пренебрегать обменным взаимодействием этих атомов при их столкновении с молекулами среды, поскольку известно, что для диэлектрических молекулярных сред константа скорости этого процесса мала ^{5/}.

Предполагая, что вклад надтепловых реакций мюония пренебрежимо мал, на основе ^{12/} и данных табл. 1 по $a/a_{\text{бром.}}$ мы нашли, что скорость реакции мюония с молекулой нитроксильного радикала $\geq 2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ /поскольку в любой момент времени в исследуемом объеме присутствует не более одного мезоатома /мюония/, скорость вступления в химические реакции мезоатома /мюония/ выражается в с^{-1} /псевдобимолекулярные реакции//. При этом образуется диамагнитное соединение ·N-O-Me после присоеди-

нения мюония к радикальному центру молекулы. В таких условиях релаксация спина положительного мюона может быть обусловлена только влиянием окружающих мюоний парамагнитных молекул стабильного радикала.

При исследовании релаксационных процессов в кристаллах стабильных радикалов методом ЭПР^{13/} было обнаружено слабое уменьшение T_p /примерно в 2-3 раза/ с понижением температуры от 300°K до 80°K. Это объясняется модулированием дипольного взаимодействия спинов колебаниями молекул стабильного радикала в решетке относительно положения равновесия. Аналогично мы можем предположить, что такая же слабая температурная зависимость T_p спина положительного мюона также обусловлена колебательными степенями свободы решетки кристалла стабильного радикала, состоящего из молекул R.

Исходя из значения $a/a_{\text{бром}}$ для триацетонамина, на основе^{12/} мы определили скорость взаимодействия мюония с этим веществом: $\sim 2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, если не учитывать надтепловых реакций. В этом случае скорость реакции на четыре порядка ниже, чем с радикалом, сравнима с другими значениями скоростей реакций мюония с предельными углеводородами^{14/} и соответствует тому, что мюоний далеко уходит от места своего образования. Основной реакцией, ведущей к образованию диамагнитного соединения мюония, является реакция отрыва атома водорода мюонием с образованием молекулы MuH . При этом в месте отрыва атома водорода образуется радикал $-\dot{\text{C}}$. Поскольку в поликристаллическом триацетонамине, как молекулярном кристалле, возможные структурные дефекты не приводят к образованию локальных магнитных полей и, как показали исследования с помощью ЭПР, относительная концентрация примесных радикалов меньше чем 10^{-8} , причиной релаксации спина положительного мюона в этом случае, на наш взгляд, может быть взаимодействие спина мюона с образующимся радикалом $-\dot{\text{C}}$ при условии, что он живет достаточно долго. Уменьшение T_p с понижением температуры можно объяснить уменьшением вероятности для молекулы MuH покинуть ячейку кристаллической решетки, содержащую радикал $-\dot{\text{C}}$.

То обстоятельство, что скорость химических реакций мюония в триацетонамине на четыре порядка меньше измеримой для стабильного нитроксильного радикала, является прямым доказательством малости вклада взаимодействий мюония с радикалами, образующимися в треке. Действительно, количество радикалов и их пространственное распределение в треках для этих схожих по структуре молекул /даже с учетом различия в плотности этих двух соединений^{10/} / не может различаться на несколько порядков и, следовательно, вклад взаимодействий мюония с треком не превышает 10^{-4} от всех реакций мюония, т.е. пренебрежимо мал.

Таблица 2

Концентрационная зависимость остаточной поляризации /по отношению к бромформу/ положительных мюонов в водном растворе нитроксильного радикала.

Относит. мол. концентрация	$a/a_{\text{бром}}$.
0.0	0,610±0,010
$1 \cdot 10^{-5}$	0,600±0,010
$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,615±0,010
$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,647±0,014
$3,6 \cdot 10^{-8}$	0,661±0,014

Этот вывод не зависит от вклада надтепловых реакций. Если предположить, что слабая температурная зависимость величины остаточной поляризации положительных мюонов /табл.1/ обусловлена большим вкладом надтепловых реакций, и определить их максимальный вклад /считая его равным для обоих соединений/ по значению остаточной поляризации в триацетонамине при температуре 77°K, то это приводит к следующим результатам: скорость тепловой реакции мюония с молекулами нитроксильного радикала $\geq 10^{10} \text{ с}^{-1}$ и с молекулами триацетонамина примерно равна $10^5 - 10^6 \text{ с}^{-1}$, т.е. вклад взаимодействий с треком $\leq 10^{-4}$.

Скорость химической реакции мюония с молекулами нитроксильного радикала оценивалась также по измеренной нами зависимости остаточной поляризации от концентрации этого радикала в воде /при концентрациях $\leq 3,6 \cdot 10^{-8}$ молярных % /см. табл.2/. Полученное значение близко к 10^{11} с^{-1} .

Существенно меньшие значения T_p для отрицательных мюонов /см. табл.1/, в принципе, могут быть обусловлены процессами, протекающими в зоне радиолиза. Без учета эффектов радиолиза среды для отрицательного мюона следовало бы ожидать такого же значения T_p , как и для положительного, поскольку единственным каналом реакции μ^- с нитроксильным радикалом является, как и для мюония, присоединение к радикальному центру. Однако вследствие нарушения структуры кристаллической решетки и увеличения плотности вещества на границе зоны радиолиза среднее расстояние между спином отрицательного мюона и неспаренными электронами соседних молекул становится меньше, чем для положительного мюона, и время релаксации уменьшается. При этом возможное увеличение количества радикалов, вызванное радиолизом в треке и в зоне торможения оже-электронов от мезоатомного каскада, также способствует уменьшению T_p . Следует отметить, что эти источники дополнительных радикалов не могут обеспечить сами по себе столь большой плотности радикалов, которая вдвое или втрое превышала бы плотность неспаренных спинов в неповрежденной кристаллической решетке стабильного нитроксильного радикала.

Релаксация спина μ^- -мюона в триацетонамине может быть объяснена двумя независимыми путями. 1/ Подобно тому, как для мюония в триацетонамине, можно допустить, что реакция, сопровождающаяся образованием диамагнитного соединения с μ^+ , приводит к рождению радикала в непосредственной близости от μ^+ . При этом образующийся радикал может находиться на более близком расстоянии от мезобора /по сравнению с тем случаем, когда мезобор находится в решетке нитроксильного радикала/, что приведет к уменьшению T_p в триацетонамине. Для мезоатома, входящего в состав большой диамагнитной молекулы, вероятность покинуть ячейку будет значительно меньше, чем для молекулы MnH . Это может быть причиной наблюдения меньшего T_p для отрицательных мюонов по отношению к положительным в триацетонамине, в котором не имеется стабильных радикалов, если появление релаксации спинов отрицательных и положительных мюонов объяснять одной и той же причиной. 2/ В триацетонамине при остановке мюона и образовании мезоатома возникают долгоживущие радикалы в зоне вступления мезобора в химические реакции. В этом случае наблюдение времени релаксации T_p спина мюона в триацетонамине, сравнимое с T_p в нитроксильном радикале /хотя плотность образующихся радикалов в триацетонамине на несколько порядков меньше, чем в нитроксильном радикале/, может объясняться следующими причинами. Как известно ^{10/}, в нитроксильном радикале имеется сильное обменное взаимодействие электронов, характеризующееся временем $10^{-11} \div 10^{-10}$ с. Для радикалов в триацетонамине время электронной релаксации $\sim 10^{-7}$ с. Тогда сильное обменное взаимодействие электронов в нитроксильном радикале может приводить к усреднению дипольного магнитного взаимодействия спинов электрона и мюона, вследствие чего величина дипольного взаимодействия, ответственного за релаксацию спина мюона, сильно уменьшается. Кроме того, в триацетонамине и нитроксильном радикале могут также отличаться фурье-компоненты, т.е. спектральные плотности динамических магнитных шумов на частоте прецессии свободного спина мюона во внешнем магнитном поле. В силу указанных отличий в триацетонамине небольшие количества образующихся радикалов могут приводить к релаксации спина мюона с характерным временем, сравнимым со временем релаксации в нитроксильном радикале.

Мы не приводим теоретических оценок значений T_p для мюония и мезоатомов и сравнения с аналогичными данными по ЯМР, поскольку они требуют предварительной разработки некоторых вопросов, в частности, расчетов влияния обменных спиновых взаимодействий в кристалле нитроксильного радикала, а также определения конкретных механизмов локализации мюония и мезоатома в кристалле ^{15/}.

В заключение сделаем некоторые выводы:

1/ Исследование α/α_0 в средах с молекулярными структурами, близкими к структуре нитроксильного радикала, но не имеющими в отличие от него неспаренных электронов, показало, что большая скорость вступления в химические реакции мезоатома в нитроксильном радикале обусловлена его взаимодействием с радикальным центром $>N-O$.

2/ Измерения остаточной поляризации положительных мюонов в триацетонамине и нитроксильном радикале позволили определить, что вклад взаимодействия мюония с продуктами радиолиза в треке не больше 10^{-4} всех взаимодействий.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Ю.В.Обухова, Г.И.Савельева и В.И.Кудинова за помощь в проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баландин М.П. и др. ХВЗ, 1980, 14, №1, с.71.
2. Evseev V.S. Muon Physics. Acad.Press, 1975, vol.III, p.235.
3. Percival P.W. et al. Chem.Phys.Lett., 1977, 47, p.11; Chem.Phys., 1978, 32, p.353.
4. Евсеев В.С. и др. Письма в ЖЭТФ, 1978, т.27, вып.5, с.249.
5. Носов В.Г., Яковлева И.В. ЖЭТФ, 1962, т.43, вып.5, с.1750.
6. Ore A. Univ. Bergen Arbot. Naturvit., 1949, Rekke No.9.
7. Au.Yang M.Y., Cohen M.L. Phys.Rev., 1968, 174, p.468; Condo G.T., Hill R.D., Martin A.D. Phys.Rev., 1964, 133A, p.4280.
8. Vogel P. et al. Nucl.Phys., 1979, A254, p.445.
9. Динс Дж., Винийард Дж. Радиационные эффекты в твердых телах. ИЛ, М., 1960.
10. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. "Химия", М., 1973.
11. Несмеянов Ан.Н. Радиохимия."Химия", М., 1972.
12. Фирсов В.Г., Бяков В.М. ЖЭТФ, 1964, т.47, с.1074.
13. Лебедев Я.С., Муромцев В.И. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. "Химия", М., 1972.
14. Бабаев А.И. и др. ЖЭТФ, 1966, т.50, с.877.
15. Дидык А.Ю., Юшанхай В.Ю. ОИЯИ, 14-10807, Дубна, 1977; Nagamiya S. et al. Phys.Rev.Lett., 1975, 35, p.308.

Рукопись поступила в издательский отдел
30 мая 1980 года.