



объединенный  
институт  
ядерных  
исследований  
дубна

111 / 2-81

12/1-81

P1-80-562

В.С.Евсеев, Т.Н.Мамедов, В.С.Роганов,  
М.В.Фронтасьева

ИССЛЕДОВАНИЕ  
ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МЮОНОВ  
В УГЛЕВОДОРОДАХ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Направлено в журнал "Химия высоких энергий"

1980

Ранее нами была обнаружена зависимость величины остаточной поляризации отрицательных мюонов от длины углеводородной цепи молекул алифатических спиртов  $C_n H_{2n+1} OH$ <sup>1/</sup> и хлоралкилов  $C_n H_{2n+1} Cl$  при комнатной температуре<sup>2/</sup>. Эта зависимость интерпретировалась на основе представлений о роли химических взаимодействий мезоатомов, в частности, учитывающих реакции мезоатомов с продуктами радиолиза среды. Имелись в виду радикалы, образующиеся вблизи мезоатома в результате радиолиза в треке мюона перед его остановкой или при торможении оже-электронов, испускаемых при мезоатомных переходах. Образование радикалов возможно и при "кулоновском взрыве" молекулы, если она многократно ионизована при оже-переходах в мезоатоме<sup>3/</sup>. Когда среда, в которой происходит образование мезоатома, состоит из длинных молекул, способных к внутримолекулярной передаче энергии возбуждения<sup>4,5/</sup>, то плотность образующихся вблизи мезоатома радикалов будет уменьшаться с ростом длины цепи вследствие распределения образующихся радикалов по большему объему в результате миграции энергии.

В настоящей работе представлены результаты дальнейшего исследования влияния как миграции энергии, так и других параметров молекулы на деполяризацию отрицательных мюонов в парафинах и бромалкилах при комнатной температуре, в алифатических спиртах и парафинах при температуре жидкого азота, а также результаты исследования деполяризации в некоторых производных бензола. Кроме того, были уточнены значения величины остаточной поляризации для некоторых алифатических спиртов при комнатной температуре.

Эксперименты выполнены на чистом мюонном пучке мезонного канала синхроциклотрона Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ. Установка и методика измерений такие же, как в<sup>1/</sup>. Измерения при температуре жидкого азота проводились в условиях, которые позволяли свести к минимуму влияние остановок мюонов в азоте.

При остановке в замещенных углеводородах ( $C_n H_{2n+1} OH$ ,  $C_n H_{2n+1} Cl$ ,  $C_n H_{2n+1} Br$ ) мюоны захватываются атомами водорода, углерода и заместителя. Вклады посадок мюонов на  $Cl$ ,  $Br$  и  $C$  определялись по характерному времени жизни  $\tau$  связанного мюона в этих атомах. Таким образом, остаточная поляризация мюонов в углеводе /мезоборе/ в  $C_n H_{2n+1} Cl$  и  $C_n H_{2n+1} Br$  определялась независимо от вклада посадок на атомы  $Cl$  и  $Br$  соответственно. Для спиртов разложение временного спектра электронов распада на

две компоненты в условиях настоящего эксперимента не представлялось возможным, поскольку время жизни связанного мюона в кислороде /мезоазоте/ и углероде близки ( $\tau(O) = 1,84$  мкс,  $\tau(C) = 2,04$  мкс). Поэтому для спиртов измеренная величина  $a/a_c$   $/a/a_c = P/P_c$ , где  $a_c$  - коэффициент асимметрии углового распределения электронов распада мюонов, а  $P_c$  - остаточная поляризация мюонов в графите/ представляет собой усредненную остаточную поляризацию мюона в мезоборе и мезоазоте с весами, равными вероятности захвата мюонов углеродом и кислородом соответственно. Вероятность захвата мюонов кислородом /группой OH/ в спиртах при изменении количества углеродных атомов  $n_C$  в молекуле от одного до пяти меняется от  $\approx 0,9$  до  $\approx 0,25$  соответственно<sup>1/</sup>.

Мюоны, замещающие электроны, находящиеся на валентных орбиталях C-H /или OH / связей, к моменту атомной локализации в основном оказываются у атома углерода /кислорода/<sup>6/</sup>. Лишь  $/10^{-3} \div 10^{-2} /$ <sup>7/</sup> отрицательных мюонов захватывается на водород и образует свободные ( $\mu^-H^+$ ) атомы. В конденсированных средах мюоны с атомов ( $\mu^-H^+$ ) за время  $10^{-12} - 10^{-10}$  с<sup>8,9/</sup> практически полностью перехватываются к тяжелым атомам, и поэтому в спектрах электронов  $\mu^0$ -распада не появляется компонента с временем распада, соответствующим атому ( $\mu^-H^+$ ). Благодаря своей предыстории перехваченные мюоны оказываются менее поляризованными, чем те, которые непосредственно были захвачены на углерод и кислород. Но поскольку они составляют незначительную долю  $/10^{-3} \div 10^{-2} /$  от общего количества мюонов, то в рассмотрение они приниматься не будут.

Полученные в настоящей работе результаты для спиртов, хлор- и бромалкилов /наряду с данными при комнатной температуре работ<sup>1,2/</sup> / приведены в табл.1 и 2. В парафинах /табл.3/ и бромалкилах при комнатной температуре наблюдается примерно одинаковая слабая зависимость величины относительной остаточной поляризации  $a/a_c$  от длины цепи молекулы /выражаемой числом углеродных атомов в молекуле  $n_C$  /: поляризация уменьшается с ростом длины цепи. При температуре жидкого азота поляризация в парафинах и алифатических спиртах в 2-3 раза ниже /рис.1/. Зависимость поляризации от длины цепи в парафинах и бромалкилах отличается от зависимости для спиртов и хлоралкилов при комнатной температуре /рис.1/. Следует обратить внимание на тот факт, что при малых  $n_C$  и  $n_C \geq 15$  значения поляризации для парафинов, спиртов, хлор- и бромалкилов при комнатной температуре близки.

Для всех исследованных углеводородов и их производных при комнатной температуре наблюдается большая остаточная поляризация на частоте прецессии свободного спина мюона во внешнем магнитном поле ( $a/a_c > 0,5$ ). Это возможно лишь в том случае,

Таблица 1

Деполяризация отрицательных мюонов в алифатических спиртах

Формула	$a/a_c, 300^\circ K$	$a/a_c, 77^\circ K$
$CH_3OH$	$0,64 \pm 0,03$ <sup>#)</sup>	$0,39 \pm 0,03$
$C_2H_5OH$	$0,64 \pm 0,05$ /I/ $0,62 \pm 0,04$	- $0,30 \pm 0,03$
$C_3H_7OH$	$0,85 \pm 0,06$ /I/	$0,36 \pm 0,04$
$C_4H_9OH$	$0,92 \pm 0,02$ /I/	$0,32 \pm 0,03$
$C_5H_{11}OH$	$0,87 \pm 0,04$ /I/	$0,34 \pm 0,03$
$C_6H_{13}OH$	-	$0,27 \pm 0,04$
$C_7H_{15}OH$	$0,72 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,05$
$C_9H_{19}OH$	$0,73 \pm 0,04$	-
$C_{10}H_{21}OH$	-	$0,25 \pm 0,03$
$C_{12}H_{23}OH$	-	$0,27 \pm 0,03$
$C_{16}H_{33}OH$	$0,53 \pm 0,04$	-

\* усредненные данные с учетом<sup>1/</sup>.

Таблица 2

Деполяризация отрицательных мюонов в хлор- и бромалкилах

Формула	$a/a_c$	Формула	$a/a_c$
$C_2H_5Cl$	$0,67 \pm 0,06$	$C_2H_5Br$	$0,75 \pm 0,04$
$C_3H_7Cl$	$0,73 \pm 0,05$ /2/	$C_4H_9Br$	$0,67 \pm 0,04$
$C_4H_9Cl$	$0,82 \pm 0,04$ /2/	$C_5H_{11}Br$	$0,77 \pm 0,03$
$C_6H_{13}Cl$	$0,86 \pm 0,04$ /2/	$C_8H_{17}Br$	$0,55 \pm 0,06$
$C_9H_{19}Cl$	$0,68 \pm 0,04$ /2/	$C_9H_{19}Br$	$0,68 \pm 0,03$
		$C_{12}H_{25}Br$	$0,66 \pm 0,03$
		$C_{16}H_{33}Br$	$0,56 \pm 0,04$

Таблица 3

Деполяризация отрицательных мюонов  
в парафинах

формула	a/a <sub>c</sub> , 300°K
CH <sub>4</sub>	0,14±0,04*
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,65±0,03
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,61±0,05
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,61±0,05
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,55±0,04
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0,66±0,05
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0,71±0,05
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,57±0,05
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,73±0,04
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,45±0,03
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,51±0,03
C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>	0,51±0,03

\* при температуре 77°K.

Таблица 4

Деполяризация отрицательных мюонов  
в производных бензола

№	формула	a/a <sub>c</sub>
I	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,35±0,03
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	0,39±0,04
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,43±0,04
4	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0,15±0,02
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	0,30±0,04
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub>	0,37±0,06
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	0,40±0,04
8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	0,70±0,10
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	0,52±0,04
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0,60±0,08
II	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	0,72±0,08

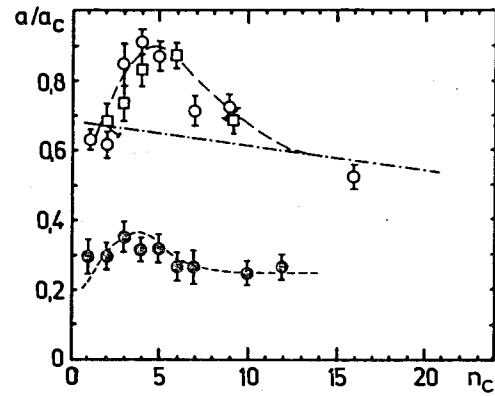
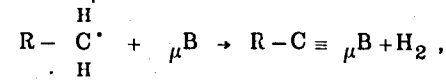
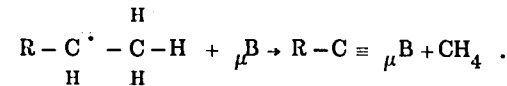


Рис.1. Зависимость относительной остаточной поляризации в спиртах и хлоралкилах от длины цепи  $n_c$ :  $\circ$  - спирты;  $\square$  - хлоралкилы при комнатной температуре;  $\bullet$  - спирты при температуре жидкого азота; штрих-пунктирная линия соответствует ходу зависимости  $a/a_c$  от длины цепи  $n_c$  для парафинов.

положение<sup>/11/</sup>, что мезобор в углеводородах вступает в химическую реакцию с радикалами, возникающими в процессе торможения отрицательного мюона и образования мезоатома. В качестве примера можно рассмотреть следующие реакции  $\mu^+B$  с алкильным остатком, приводящие к образованию диамагнитных продуктов, содержащих  $\mu^+B$ :



/1/



При этом энерговыделение составляет порядка 50-80 ккал/моль. Возможно, что эти реакции проходят через стадию образования промежуточного активированного комплекса.

Поскольку при радиолизе парафинов с разным  $n_c$  образуются однотипные радикалы /алкильный остаток и водород/, при вступ-

если мезоатом достаточно быстро, за меньший отрезок времени, чем время сверхтонкого взаимодействия  $1/\nu$  /  $\nu$  - частота сверхтонкого взаимодействия/ между магнитными моментами отрицательного мюона, находящегося в  $1s$ -состоянии, и парамагнитной электронной оболочкой мезоатома, компенсирует свой парамагнетизм.

В жидкостях и аморфных средах, как было предположено в работе<sup>/10/</sup>, этот процесс может происходить благодаря вступлению мезоатома в химическую реакцию с образованием диамагнитных продуктов, что было подтверждено в последующих экспериментах. Однако в большинстве углеводородов и их производных вступление мезоатома в химическую реакцию с цельными молекулами энергетически невыгодно. Поэтому было высказано пред-

лении в химические реакции мезобора отношение скоростей реакции с образованием диамагнитных продуктов  $\lambda_d$  к  $\lambda_0 = \lambda_d + \lambda_p$  /  $\lambda_p$  - скорость вступления в химическую реакцию с образованием парамагнитных продуктов/ можно полагать постоянным. Тогда из зависимости  $a/a_c$  от  $n_c$  и того факта, что  $a/a_c$  близко к единице, а также из сильной зависимости  $a/a_c$  от температуры можно заключить, что во всех парафинах значение скорости вступления мезобора в химические реакции примерно равны и близки по порядку величины к  $\nu_B$ . При этом слабое уменьшение остаточной поляризации в парафинах с увеличением  $n_c$  обусловлено уменьшением плотности радикалов в реакционном объеме из-за передачи энергии по длинной молекуле и выделении ее частично за пределами реакционного объема, то есть незначительным уменьшением полной скорости вступления мезобора в химическую реакцию.

Определенное для парафина  $C_{15}H_{32}$  отношение значения остаточной поляризации при комнатной температуре и температуре жидкого азота, равное  $\sim 3,0$  /считается, что оно остается неизменным для других парафинов/, позволяет независимым образом оценить значение скорости химических реакций мезобора  $\lambda_0$ . Если принимать энергию активации для вступления мезобора в химическую реакцию  $E_{акт} \approx 250$  кал/моль, что примерно соответствует значению, получаемому в результате обработки данных по температурной зависимости  $a/a_c$  в органических средах /см., например, <sup>11/</sup> /, то расчеты по выражению из <sup>3/</sup> показывают, что  $\lambda_0^{300}$  при комнатной температуре /300°K/ близко к  $\nu_B$  - частоте сверхтонкого взаимодействия для мезобора / $\nu_B = 2,5 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup>/. Для определения  $\lambda_0^{300}$  и  $E_{акт}$  необходимы более детальные измерения зависимости  $a/a_c$  от температуры.

Ограниченность экспериментальных данных для парафинов при азотной температуре не позволяет делать определенных выводов относительно вида зависимости поляризации от  $n_c$ ; однако не исключено, что она имеет такой же вид, как и для случая комнатной температуры. Этого следует ожидать, если объяснить изменение поляризации в зависимости от  $n_c$  с помощью процесса, зависящего только от свойств молекулы, не изменяющихся при понижении температуры. Именно к таким свойствам относится внутримолекулярная миграция энергии.

Обсуждение результатов для спиртов, хлор- и бромалкилов можно начать с больших  $n_c$ . Во-первых, для спиртов вклад посадки мюонов на кислород /вклад реакций мезоазота/ с увеличением  $n_c$  уменьшается, и в первом приближении в области  $n_c \geq 10$  им можно пренебречь; во-вторых, характер радикалов, образующихся при радиоллизе спиртов, хлор- и бром-алкилов при  $n_c > 10$ , будет приближаться к тому, что образуется в парафинах. Подтверждением последнего является исследование радикалов, образующихся

при радиоллизе тиофенов  $C_nH_{2n+1}SH^{12/}$  /сера-химический аналог кислорода/, где показано, что с увеличением  $n_c$  при  $n_c > 4$  возрастает доля поглощенной энергии, расходуемой алкильной частью молекулы. То есть с увеличением  $n_c$  вклад радикалов, обусловленных разрывом S-H связи, уменьшается, и для больших  $n_c$  составляет  $(1 - \frac{n_c}{n_c+2})^{12/}$ . Соответственно в случае спиртов надо полагать, что с увеличением  $n_c$  уменьшается доля радикалов, образующихся за счет отрыва атома водорода от углеродного атома, ближайшего к атому кислорода, или отрыва атома водорода от кислородного атома (RO·, RCHOH), которые обнаружены при радиоллизе спиртов <sup>13/</sup>. Следовательно, при больших  $n_c$  в спиртах, хлор-, бромалкилах и парафинах для мезобора отношение скорости вступления в реакцию с образованием диамагнитных продуктов к полной скорости  $\lambda_d/\lambda_0$ , независимо от их абсолютной величины, будут близки или равны. Тогда из приблизительного равенства  $a/a_c$  для этих соединений следует, что для мезобора в этих средах  $\lambda_0$  близки или равны при больших  $n_c$ . Отметим, что этот вывод не противоречит данным по выходу радикалов в этих соединениях.

Рассмотрим возможные причины, приводящие к отличию зависимости  $a/a_c$  от  $n_c$  в спиртах и хлоралкилах по сравнению с парафинами:

1. Допустим, что в случае спиртов на зависимость  $a/a_c$  влияет изменяющийся вклад мезоазота по мере увеличения  $n_c$ . Однако наблюдение одинаковой зависимости от  $n_c$  в случае спиртов и хлоралкилов говорит о том, что изменяющийся вклад реакций мезоазота несущественно влияет на  $a/a_c$ . К тому же вклад захвата отрицательных мюонов на группу OH в спиртах с увеличением  $n_c$  уменьшается, тогда как в спиртах от  $n_c = 1$  до  $n_c = 5$  наблюдается рост величины  $a/a_c$ , и она становится больше, чем на парафинах. Это возможно лишь в том случае, если отмеченный рост  $a/a_c$  как для мезобора, так и для мезоазота обусловлен одними и теми же причинами.

2. Не исключено, что наблюдающееся отличие связано с тем, что выход радикалов  $G_R$  может зависеть от  $n_c$ , и эта зависимость отличается от  $G_R(n_c)$  в парафинах. Хотя имеющиеся по выходу радикалов в спиртах, хлор- и бромалкилах и парафинах данные недостаточно полны, но они не содержат каких-либо указаний на то, что в спиртах и хлоралкилах в области  $n_c = 5$  следует ожидать максимума по выходу  $G_R$ . Скорее имеющиеся данные свидетельствуют о том, что во всех четырех типах соединений  $G_R$  близки и, возможно, с увеличением  $n_c$  несколько уменьшаются.

3. Следует рассмотреть также возможность вступления мезобора в химические реакции и с нейтральными молекулами. Данные по энергии разрыва C-C, C-H, C-X в исследованных нами соединениях<sup>14/</sup> и соответствующие данные по энергии разрыва связи бора /мезобора/ показывают, что так же, как и в парафинах, реакции мезобора с нейтральными молекулами энергетически невыгодны.

4. И, наконец, можно предположить, что имеет место отличие в  $\lambda_d/\lambda_0$  при вступлении мезобора в химические реакции с продуктами радиолитического разложения, имеющими радикальный центр вблизи атома заместителя либо на заместителе. Последнее обстоятельство согласуется с известным фактом<sup>15/</sup>, что с ростом длины алифатического остатка растет его донорная способность, приводящая /при малых  $n_C$  / к росту отрицательного заряда на таких заместителях, как группа OH или атом хлора. Избыточный заряд на заместителе растет при изменении  $n_C$  от 1 до 4-5 и при дальнейшем увеличении длины цепи остается постоянным. Это может являться причиной увеличения вероятности образования радикалов, например, в спиртах, за счет отрыва атома водорода от углеродного атома, ближайшего к атому кислорода, или отрыва атома водорода от кислорода. Действительно, такой эффект экспериментально был обнаружен при радиолитическом разложении тиофенов<sup>12/</sup> при  $n_C \leq 4$ , где в основном происходит отрыв атома водорода от серы. Если предположить, что по каким-либо причинам реакции мезобора с такими радикалами приводят к повышенной /по отношению к реакциям с радикалами, образующимися в другом месте цепи/ вероятности образования диамагнитных продуктов, тогда для спиртов и хлоралкилов рост величины  $a/a_c$  с увеличением  $n_C$  от 1 до 4-5 вызван увеличивающейся вероятностью образования радикалов вблизи OH(Cl).

На рис.2 показаны зависимость остаточной поляризации в хлоралкилах от величины индукционной константы Гаммета-Тафта  $\sigma_I$ , характеризующей донорные свойства алкильного остатка<sup>15/</sup>. Видно, что до  $n_C=6$  имеет место линейная зависимость между  $a/a_c$  и  $\sigma_I$ . Однако при больших значениях  $n_C$  величины  $a/a_c$  отклоняются от линейной зависимости, свидетельствуя об изменении характера процессов, от которых зависит деполаризация.

Обычно считается, что образование радикалов вблизи атома кислорода или серы в длинной молекуле<sup>12,16/</sup> связано с миграцией энергии возбуждения по цепи молекулы и выделением ее около этих атомов. Миграция энергии возбуждения на все увеличивающееся расстояние с ростом длины цепи постепенно прекращается. Уменьшение  $a/a_c$  с ростом  $n_C$  при  $n_C \geq 5$ , как отмечалось выше, может быть связано с уменьшением вероятности избирательного образования радикалов вблизи заместителя. Если справедливо предположение, что начиная с  $n_C=5$ , убывает способность

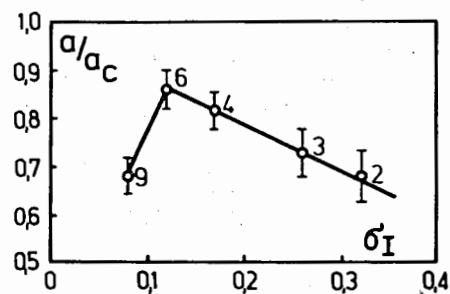


Рис.2. Зависимость относительной остаточной поляризации от индукционной константы Гаммета-Тафта  $\sigma_I$  в хлоралкилах. Цифры около точек соответствуют числу углеродных атомов в молекуле хлоралкила.

передавать энергию возбуждения на большие расстояния, а при  $n_C \sim 15$  такая способность исчезает совсем, то при дальнейшем увеличении  $n_C$  значения  $a/a_c$  на спиртах не должны отличаться от  $a/a_c$  для парафинов. Действительно, в пределах экспериментальной погрешности полученные нами значения  $a/a_c$  для спиртов, парафинов и бромалкилов при  $n_C \geq 15$  равны.

Если объяснение зависимости  $a/a_c$  от  $n_C$  в алифатических спиртах с помощью структурных, а не кинетических, факторов верно, то следует ожидать подобной зависимости и при температуре жидкого азота. Полученные нами экспериментальные данные /см. табл.1/ не противоречат такому объяснению. То обстоятельство, что бромалкилы

ведут себя аналогично парафинам, может свидетельствовать о меньшей выраженности явления, связанного с перераспределением заряда вблизи атома брома, возможно, вследствие его меньшей электроотрицательности.

На основе наших экспериментальных данных о зависимости  $a/a_c$  от  $n_C$  для парафинов и замещенных алкилов и представления о постепенном убывании с ростом  $n_C$  и исчезновении при  $n_C \approx 15$  /равном расстоянии, на которое мигрирует энергия ( $l_{n_C} = l_{M.Э.}$ ) / способности к внутримолекулярной передаче энергии можно оценить значение радиуса зоны химического взаимодействия мезобора  $r_{X.P.}$  в такого рода соединениях. Прежде всего следует подчеркнуть, что с увеличением  $n_C$  при значении  $l_{n_C} \geq l_{M.Э.}$  должно выходить на плато, поскольку дальнейшее увеличение длины молекулы уже не приводит к изменению плотности радикалов в зоне химического взаимодействия мезоатома.

Рассмотрим два крайних случая. Если  $r_{X.P.} \gg l_{M.Э.}$ , то внутримолекулярная передача энергии не приведет к значительному уменьшению плотности радикалов в зоне химических реакций, и поэтому на плато при  $l_{n_C} \geq l_{M.Э.}$  значение  $a/a_c$  не будет существенно отличаться от его максимального значения при малых  $n_C$ , когда внутримолекулярная передача энергии еще незначи-

тельна. Если же  $r_{x.p.} \ll l_{M.Э.}$ , то выход  $a/a_c$  на плато с ростом  $n_c$  /при  $l \geq l_{M.Э.}$ / произойдет в условиях, когда плотность радикалов в зоне химических реакций существенно уменьшается; следовательно, значение  $a/a_c$  на плато должно быть намного меньше его максимального значения.

Поскольку при комнатной температуре нами получены достаточно большие значения  $a/a_c$  для всех  $n_c$  /см. табл.1,2/, это означает, что в исследованных соединениях имеет место случай, близкий к первому из рассмотренных  $r_{x.p.} > l_{M.Э.}$ . Учитывая вышеприведенные рассуждения,  $r_{x.p.}$  в парафинах и замещенных углеводородах должен быть больше размера молекулы с  $n_c=15$ . Известно, что цепные молекулы образуют клубки<sup>/16/</sup>, размеры которых значительно меньше вытянутых в одну линию молекул. Размер клубка характеризуется так называемым радиусом инерции  $S$ , определяемым средним расстоянием свернутых атомов или групп от общего центра тяжести<sup>/16/</sup>. Поэтому диаметр клубка характеризуется величиной  $2S$ . Для молекул с  $n_c=15$  по таким оценкам  $2s$  составляет  $5 \text{ \AA}$  /16/. Следовательно, радиус зоны химического взаимодействия должен быть больше этой величины. Согласно оценке, выполненной в<sup>/2/</sup> на основе использования коэффициента диффузии мезобора, и при учете пробега мезоатома в процессе его термализации, а также полученного нами в этой работе предела скорости  $\lambda_0, r_{x.p.} < 30 \text{ \AA}$ . Таким образом, на основании совокупности наших экспериментальных данных и развитых нами представлений о поведении мезоатомов в среде следует, что  $5 \text{ \AA} \leq r_{x.p.} \leq 30 \text{ \AA}$ .

Ранее была установлена<sup>/3/</sup> корреляция между величиной  $a/a_c$  для некоторых производных бензола и радиационной стойкостью молекулы, характеризуемой выходом радикалов  $G_R$  на 100 эВ поглощенной энергии ионизирующего излучения. С целью дальнейшего изучения этой корреляции мы измерили величину остаточной поляризации мюонов для новой группы производных бензола /см. табл.4/.

Ввиду того, что всю совокупность данных по  $a/a_c$  для этих соединений оказалось невозможным описать зависимостью только от  $G_R$ , нами были предприняты поиски других молекулярных параметров, от которых зависят измеренные нами величины  $a/a_c$ . Наиболее просто интерпретируемой представляется корреляция между  $a/a_c$  и  $\sigma_I$ , показанная на рис.3.

Хорошо известно<sup>/15/</sup>, что целый ряд молекулярных параметров, в том числе и реакционная способность молекулы, зависит от величины индукционной константы Гаммета-Тафта заместителя  $\sigma_I$  /в нашем случае заместителя атома водорода в бензоле/, отражающей характер перераспределения электронов в молекуле при замене одного из ее атомов другим атомом или группой атомов.

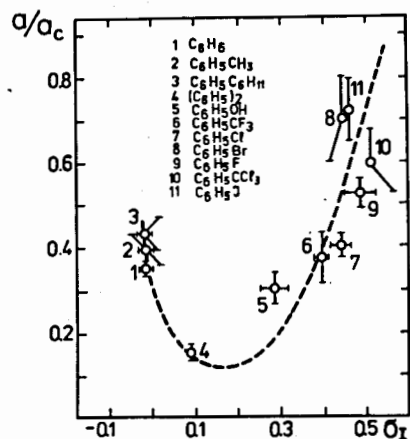


Рис.3. Зависимость относительной остаточной поляризации от индукционной константы Гаммета-Тафта в производных бензола.

Изменение в характере зависимости реакционной способности молекулы от  $\sigma_I$  обычно свидетельствует об изменении типа химических реакций<sup>/17/</sup>.

Полученная нами зависимость  $a/a_c$  от  $\sigma_I$  распадается на две ветви. Левая ( $\sigma_I \leq 0,1$ ) по-прежнему отражает зависимость  $a/a_c$  от  $G_R^{3/}$ ; в этом случае происходят реакции  $\mu^B$  /приводящие к образованию диамагнитного соединения  $\mu^B$  / только с тяжелым радикалом, образующимся путем отщепления атома водорода /см. реакции /1//, и  $a/a_c$  зависит только от плотности радикалов.

Изменение характера зависимости  $a/a_c$  от  $\sigma_I$  при  $\sigma_I > 0,1$  /в этой области  $a/a_c$  уже не зависит от  $G_R$  /, по нашему мнению, является результатом появления другого канала реакций  $\mu^B$  - реакций

с цельными молекулами производных бензола: вероятнее всего,  $\mu^B$  атакует углеродный атом, к которому присоединен заместитель X. Действительно, в производных бензола, относящихся к правой ветви зависимости  $a/a_c$  от  $\sigma_I$ , упомянутая реакция энергетически может быть разрешена<sup>/14/</sup>.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Ю.В.Обухову, В.И.Кудинову и Г.И.Савельеву за помощь в проведении экспериментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Джураев А.А. и др. ЯФ, 1972, т.16, вып.1, с.114.
2. Джураев А.А. и др. ЖЭТФ, 1973, т.64, с.1930.
3. Джураев А.А., Евсеев В.С. ЖЭТФ, 1972, т.62, с.1166; Джураев А.А. и др. ЖЭТФ, 1974, 66, с.433.
4. Гусынин В.И., Тальрозе В.Л. ДАН СССР, 1960, 135, с.1160.
5. Радиационная химия полимеров /сборник/. "Наука", М., 1966.
6. Sens J.C. et al. Nuovo Cim., 1950, 78A, p.89; Panofsky et al. Phys.Rev., 1951, 81, p.565.

7. Bartlett D. et al. Phys.Rev., 1964, 136B, p.1452.
8. Зельдович Я.Б., Герштейн С.С. УФН, 1960, 71, с.581.
9. Alberigi A.A. et al. Nuovo Cim., 1965, 47B, p:92.
10. Евсеев В.С. и др. ЯФ, 1968, 8, вып.4, с.741.
11. Evseev V.S. Muon Physics, vol.III. Academic Press, N. Y., 1975.
12. Бичиашвили А.Д., Барсегов Р.Г., Нанобашвили Е.М. Химия высоких энергий, 1969, 3, с.182.
13. Зубарев В.Е., Белевский В.Н., Бугаенко Л.Т. Химия высоких энергий, 1977, 11, с.91.
14. Гурвич Л.В. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону /справочник/. "Наука", М., 1974.
15. Жданов Н.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. Изд-во РГУ, Ростов, 1966.
16. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. "Мир", М., 1971.
17. Современные проблемы физической органической химии /сборник/. "Мир", М., 1967, с.498.

Рукопись поступила в издательский отдел  
12 августа 1980 года.