

6/117-72

Д-427

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.

731/2-72



P14 - 6204

А.А. Джураев, В.С. Евсеев, Ю.В. Обухов,
В.С. Роганов

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ
И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МЮОНОВ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

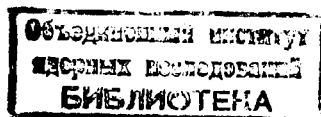
1971

P14 - 6204

А.А. Джураев, В.С. Евсеев, Ю.В. Обухов,
В.С. Роганов

ТЕМПЕРАТУРНАЯ
И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МЮОНОВ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Направлено в ЖЭТФ



Ранее нами было обнаружено^{/1/}, что величина остаточной поляризации отрицательных мюонов существенно (в 1,8 раза) больше в водном растворе перекиси водорода, чем в чистой воде. Этот результат интерпретировался на основе модели, развитой в работах^{/2,3/}, как проявление химических реакций мезоазота μN с молекулами $H_2 O_2$; существенными являются те реакции, которые приведут к образованию диамагнитных соединений μN и прекращению деполяризации при наблюдении на частоте прецессии свободного спина мюона в слабом поперечном магнитном поле.

Как следует из^{/3,4/}, отличное от нуля значение остаточной поляризации мюонов в конденсированных молекулярных средах определяется конкуренцией двух процессов; парамагнитной деполяризации в мезоатоме за счёт сверхтонкого взаимодействия магнитных моментов мюона и электронной оболочки мезоатома^{/5/} с характерным временем $t = \frac{1}{\nu}$ и процесса вступления мезоатома в химические реакции с радикалами за время $t_1 = \frac{1}{\lambda_0}$ (λ_0 - вероятность вступления в химическую реакцию), часть которых $\frac{\lambda}{\lambda_0}$ (λ - вероятность вступления в химическую реакцию с образованием диамагнитного продукта) может привести к образованию диамагнитных соединений, включающих мезоатом, и прекращению парамагнитной деполяризации.

В рамках модели, учитывающей химические взаимодействия мезоатома, увеличение остаточной поляризации в водном растворе H_2O_2 может быть следствием либо увеличения вероятности λ и λ_0 , либо только увеличения вклада $\frac{\lambda}{\lambda_0}$ реакций, ведущих в диамагнитный канал (при одинаковом λ_0).

Выбор между этими двумя возможностями может быть сделан в результате измерения температурной зависимости остаточной поляризации в водном растворе перекиси водорода. Если λ_0 для раствора H_2O_2 существенно больше, чем для воды, то температурная зависимость должна быть слабой, поскольку t_1 оказывается заведомо меньше t (см^{3,4/}). Если же λ_0 для воды и раствора H_2O_2 одинаково, а изменяется лишь отношение λ / λ_0 , температурная зависимость деполяризации в H_2O_2 должна иметь такой же вид, как и для воды. Измерение зависимости деполяризации от концентрации H_2O_2 позволит определить константу скорости соответствующей химической реакции.

Измерение температурной и концентрационной зависимости коэффициента асимметрии α в угловом распределении электронов μ^- -распада для водного раствора H_2O_2 выполнено нами с помощью той же методики и установки, которые использовались нами ранее^{/1,4/}.

На рис. 1 показана полученная в эксперименте зависимость отношения α / α_c (α_c - коэффициент асимметрии для графита) от температуры при концентрации H_2O_2 , равной 7,5% по весу. Температура измерялась с помощью нескольких термодпар, вмонтированных в мишень. Перед началом измерений мишень, помещенная в контейнер из пенополистирола, замораживалась до температуры жидкого азота (77°K). По мере нагревания мишени происходила запись информации в разные интервалы времени, соответствующие различным интервалам температуры. Первые 10 мин. температура держалась вблизи 77°K, и соответствующая экспериментальная точка имеет поэтому очень маленькую ошибку по температурной шкале. Позже температура начинала расти со средней скоростью

1 градус в минуту, и последующие три точки (при температурах 121, 165 и 204°K) представляют средние значения в интервале температур около $\pm 15^\circ$ (эти пределы на рисунке не указаны). Точки при 272 и 300°K получены в стационарных условиях при малом разбросе температур, как и точка при температуре жидкого азота. Указанная процедура с замораживанием и последующим нагреванием мишени повторялась несколько раз.

В соответствии с ^{/3,4/} для описания температурной зависимости величины $\frac{\sigma}{\sigma_c}$ можно использовать выражение

$$\frac{\sigma}{\sigma_c} = \frac{\sigma_0}{\sigma_c} \frac{\lambda}{\lambda_0} \left\{ F + (1-F) \operatorname{th} \frac{\lambda_0}{2\nu} \right\}.$$

Здесь σ_0 - значение коэффициента асимметрии к концу мезоатомного каскада (до начала действия механизма парамагнитной деполяризации ^{/5/}).

$F = 1/3 \left\{ 1 + \frac{2}{2J+1} \right\}$ (см. ^{/5/}), J - полный момент электронной оболочки мезоатома. Если предположить, что от температуры зависит только величина λ_0 , то можно положить $\lambda_0 = \Lambda \left(\frac{T}{300} \right)^n$ (Λ есть значение λ_0 при температуре $T = 300^\circ\text{K}$) и записать выражение для температурной зависимости $\frac{\sigma}{\sigma_c}$ в виде

$$\frac{\sigma}{\sigma_c} = \frac{\sigma_0}{\sigma_c} \frac{\lambda}{\lambda_0} \left\{ F + (1-F) \operatorname{th} \left[\frac{\Lambda}{2\nu} \left(\frac{T}{300} \right)^n \right] \right\}.$$

Экспериментальные данные по температурной зависимости деполяризации в растворе H_2O_2 были обработаны по методу наименьших квадратов с варьированием параметров уравнения $\frac{\sigma_0}{\sigma_c} \frac{\lambda}{\lambda_0}$, $\frac{\Lambda}{2\nu}$ и n при заданных значениях параметра F в пределах от 0,2 до 0,4. Результат такой обработки показан на рис. 1 сплошной линией (изменение F в пределах, указанных выше, не сказывается на форме и положении кривой). Значения других параметров для $F = 1/3$ приведены в таблице. Для сравнения аналогичным образом были обработаны экспериментальные данные по температурной зависимости в воде ^{/6/}. Результаты для случая воды приведены на рис. 2 и в таблице.

Таблица

Вещество	F	$\frac{a_c \cdot \lambda_0}{a_0 \cdot \lambda}$	$\frac{\Delta}{2\nu}$	n	$\%^2$	$\Lambda, 10^{12} \text{сек}^{-1}$
H ₂ O	1/3	2,5 \pm 0,1	3,2 \pm 2,4	2,3 \pm 1,1	18,5	1,3 \pm 1,0
H ₂ O+H ₂ O ₂ (7,5%)	1/3	1,7 \pm 0,2	2,4 \pm 1,5	1,4 \pm 0,4	10,1	1,0 \pm 0,6

Если считать, что парамагнитная деполаризация^{/5/} в мезоазоте происходит при полностью застроенной электронной оболочке с полным моментом $J = 3/2$, то $F = 0,375$; если же возможна деполаризация при недостроенной оболочке, то F может иметь предельное значение, равное $1/3$. Если предполагать, что возможны переходы между состояниями сверхтонкой структуры мезоатома в поперечном магнитном поле, отличающимися величиной проекции спина мезоатома на направление магнитного поля (см. работы^{/7/}), то значение F для основного состояния мезоатома может быть меньше $1/3$. Если бы скорость таких переходов была много больше ν , то $F_{min} = 0,2$. Именно этими соображениями обусловлен выбор значений F при обработке данных по температурным зависимостям.

Значения параметров и их ошибки, приведенные в таблице для $F = 1/3$, незначительно отличаются от полученных при значениях F в пределах от 0,2 до 0,4, но при значениях $F > 0,4$ ошибки параметров становятся намного больше самих величин. Поскольку интервал 0,2 \pm 0,4 для величины F представляется разумным с самой общей точки зрения, независимость значения параметров от F в этих пределах свидетельствует об устойчивости такого результата.

Из таблицы следует, что значения параметров $\frac{\Delta}{2\nu}$ и n в пределах ошибок совпадают для воды и водного раствора перекиси водорода, а значения параметра $\frac{a_0}{a_c} \frac{\lambda}{\lambda_0}$ существенно различаются. Форма температурных

зависимостей оказывается одинаковой, и это означает, что водный раствор H_2O_2 отличается от чистой воды только отношением $\frac{\lambda}{\lambda_0}$ (полагаем, что $\frac{a\rho}{a_c}$ одинаково для H_2O и H_2O_2). Расчётные кривые достаточно хорошо описывают экспериментальные данные, несмотря на то, что при обработке данных для воды и раствора H_2O_2 не принимался во внимание возможный скачок величины $\frac{a}{a_c}$ в точке фазового перехода.

Показатель степени n в температурной зависимости деполаризации для воды и раствора перекиси водорода имеет примерно одно и то же значение. Для того, чтобы из данных по n получить сведения о температурной зависимости константы скорости химической реакции, требуются специальные исследования зависимости от температуры концентрации различных радикалов, что может привести также к температурной зависимости параметра $\frac{\lambda}{\lambda_0}$, например, из-за различной температурной зависимости скорости диффузии радикалов H и OH .

Используя значение $\nu = 2,1 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$ из работы ^{/3/}, рассчитанное для основного состояния мезоатома μN , можно получить значения Λ , приведенные в последнем столбце таблицы. Значения Λ несколько занижены, поскольку не исключён вклад парамагнитной деполаризации при недостроенной электронной оболочке мезоатома, а для этого случая величина ν будет несколько больше. Тот факт, что при комнатной температуре значение $\frac{a}{a_c}$ для воды и водного раствора H_2O_2 выходит на плато, позволяет записать для области плато простое выражение для концентрационной зависимости:

$$\frac{a}{a_c} = \frac{a_0}{a_c} \frac{\lambda^{(1)}(1-R) + \lambda^{(2)} R + k [H_2O_2]}{\Lambda^{(1)}(1-R) + \Lambda^{(2)} R + k [H_2O_2]}$$

Здесь $\lambda^{(1)}$, $\lambda^{(2)}$, $\Lambda^{(1)}$ и $\Lambda^{(2)}$ — скорости реакций, K — константа скорости реакций μN с H_2O_2 , индексы (1) и (2) соответствуют реакциям с радикалами, образованными при разрушении соответственно молекул H_2O и H_2O_2 , $[H_2O_2]$ — концентрация молекул перекиси водорода в см^3 , $R = \frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2] + [H_2O]}$

- относительная молярная концентрация H_2O_2 , $[H_2O_2] = \frac{A}{M_{H_2O_2}} \rho$,
 $[H_2O] = \frac{A}{M_{H_2O}} (1 - \frac{\rho}{d})$, A - число Авогадро, M - молекулярный вес, d - плотность чистой перекиси водорода ($d = 1,462$ г/см³), ρ - концентрация перекиси водорода, выраженная в г/см³.

(При написании последнего выражения предполагалось, что все реакции N с H_2O_2 ведут в диамагнитный канал: $N + H_2O_2 \rightarrow \begin{matrix} \mu NOH + OH \\ \mu NOOH + H \end{matrix}$). Числитель правой части этого выражения представляет скорость вступления мезоатома в реакции с образованием диамагнитных продуктов, а знаменатель - скорость вступления в любую реакцию при комнатной температуре.

Используя численные значения коэффициентов, получаем

$$\frac{a}{a_c} = \frac{a_0}{a_c} \frac{\lambda^{(1)} (1 - \frac{\rho}{1,9 - 0,3\rho}) + \lambda^{(2)} \frac{\rho}{1,9 - 0,3\rho} + 1,8 \cdot 10^{22} \rho k}{\lambda^{(1)} (1 - \frac{\rho}{1,9 - 0,3\rho}) + \lambda^{(2)} \frac{\rho}{1,9 - 0,3\rho} + 1,8 \cdot 10^{22} \rho k}$$

Максимальная концентрация перекиси водорода в нашем эксперименте была $\rho_{max} = 0,33$ г/см³, или 18% по количеству молекул. Поскольку $\rho / 1,9 - 0,3\rho$ не превышает 0,18, а $\lambda^{(1)} \approx \lambda^{(2)}$ и $\Lambda^{(1)} \approx \Lambda^{(2)}$, то предыдущее выражение можно упростить и записать в виде:

$$\frac{a}{a_c} = b \frac{1 + c\rho}{1 + f\rho}$$

$$b = \frac{a_0 \lambda}{a_c \Lambda}, \quad c = \frac{1,8 \cdot 10^{22} k}{\lambda}, \quad f = \frac{1,8 \cdot 10^{22} k}{\Lambda}$$

На рис. 3 приведена полученная на опыте зависимость $\frac{a}{a_c}$ от концентрации H_2O_2 (при $T = 300^\circ K$), выраженной в единицах 10^{20} см⁻³. Плавная кривая представляет результат обработки с вариацией параметров c и f по методу наименьших квадратов. Видно,

что кривая вполне удовлетворительно ($\chi^2 = 5,5$) описывает экспериментальные данные. Значение параметра $b = 0,384 \pm 0,018$ соответствует коэффициенту асимметрии в чистой воде. Значения двух остальных параметров получаются равными $c = 20,0 \pm 6,3$ и $f = 10,5 \pm 3,3$.

Используя одинаковое для воды и раствора перекиси водорода значение (при $T = 300^\circ\text{K}$) $\Lambda \approx 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ и значение параметра f , получим значение константы k скорости реакции μN и H_2O_2 : $k \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ сек}^{-1} \text{ см}^3$. Полученное нами значение k имеет тот же порядок величины, что и константы скоростей для радикал-радикальных реакций с участием H и OH /8,9/.

Отметим еще одно важное обстоятельство. Заметное изменение $\frac{\sigma}{\sigma_c}$ для раствора H_2O_2 в воде наступает при концентрациях H_2O_2 порядка 10^{21} см^{-3} . Это означает, что для объяснения измеренного в воде значения $\frac{\sigma}{\sigma_c}$ необходимо предположить примерно такую же абсолютную концентрацию радикалов H и OH .

Принимая во внимание концентрацию молекул H_2O ($3,34 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$), можно утверждать, что для объяснения короткого времени жизни мезоатома в воде, равного $\sim 10^{-12}$ сек (при комнатной температуре), требуется довольно малая степень разрушения вещества в районе мезоатома. Поскольку разрушение среды в конце трека мюона и при торможении осколков "кулоновского взрыва" по своему характеру сходно с теми, которые производят атомы отдачи в ядерных превращениях, вывод о слабых разрушениях среды вблизи мезоатома и о времени его химической стабилизации согласуется с данными, полученными различными методами для случая атомов отдачи /10/.

В заключение авторы выражают благодарность М.В. Фронтасевой за помощь при обработке экспериментальных данных.

Литература

1. А.А. Джураев, В.С. Евсеев, Ю.В. Обухов, В.С. Роганов. ОИЯИ, Р14-6202, Дубна, 1971.
2. В.С. Евсеев. ОИЯИ, Р14-4052, Дубна, 1968.

3. А.А. Джураев, В.С. Евсеев. ОИЯИ, Р14-6023, Дубна, 1971.
4. А.А. Джураев, В.С. Евсеев, Ю.В. Обухов, В.С. Роганов. ОИЯИ, Р14-6203, Дубна, 1971.
5. В.А. Джрбашян. ЖЭТФ, 36, 277 (1959).
6. В.С. Евсеев, В.С. Роганов, В.А. Черногорова, Г.Г. Мясешева, Ю.В. Обухов. ЯФ, 8, 742 (1968).
7. А.П. Бухвостов. ЯФ, 9, 107 (1969); И.И. Гуревич, И.Г. Ивантер, Е.А. Мелешко, Б.А. Никольский, В.С. Роганов, В.И. Селиванов, В.П. Смилга, Б.В. Соколов, В.Д. Шестаков. ЖЭТФ, 60, 471 (1971).
8. Е.Т. Денисов. Успехи химии, 39, №1, 62 (1970).
9. А.К. Пикаев. Импульсный радиолит воды и водных растворов. Изд. "Наука", М., 1965.
10. С.И. Бондаревский, А.Н. Мури, П.П. Серегин. Успехи химии, 40, 95 (1971).

Рукопись поступила в издательский отдел
31 декабря 1971 года.

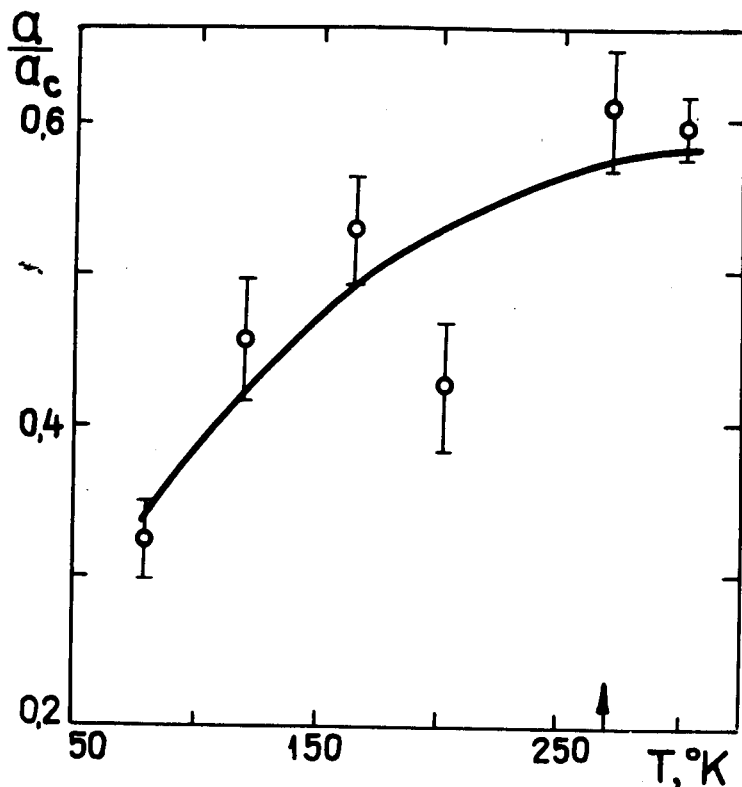


Рис. 1. Температурная зависимость остаточной поляризации мюонов в водном растворе (7,5% по весу) перекиси водорода. Сплошная линия соответствует значению $F=1/3$. Стрелкой указана температура фазового перехода.

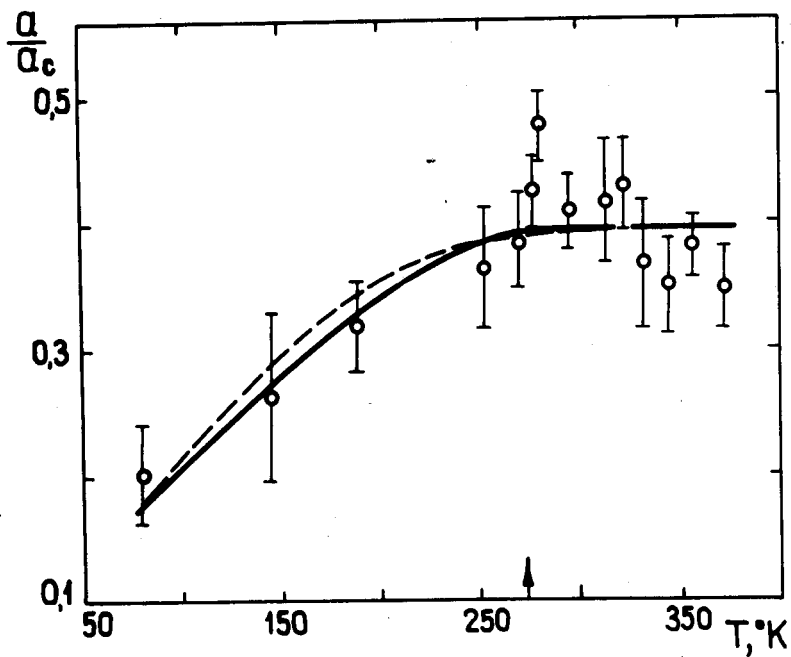


Рис. 2. Температурная зависимость остаточной поляризации в воде. Экспериментальные данные взяты из работы^{6/}. Сплошная и пунктирная кривые - результат расчёта при значениях параметра F соответственно 0,2 и 0,4.

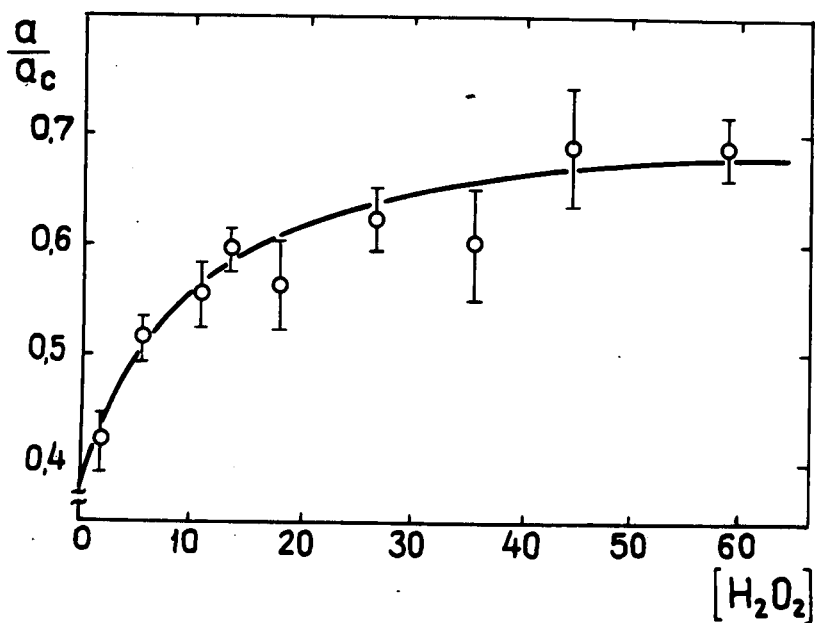


Рис. 3. Зависимость остаточной поляризации в водном растворе перекиси водорода от концентрации H_2O_2 , выраженной в единицах 10^{20} см^{-3} . Сплошная кривая проведена по методу наименьших квадратов.