

6/III-72

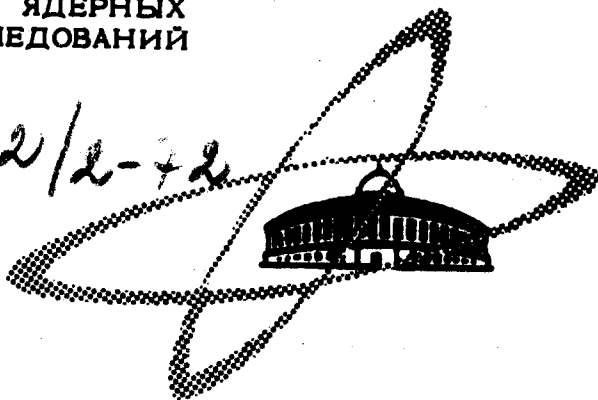
Ц-427

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.

732/2-72

P14 - 6205



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

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

ЗАВИСИМОСТЬ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ
ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МЮОНОВ
ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА И ТЕМПЕРАТУРЫ
В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

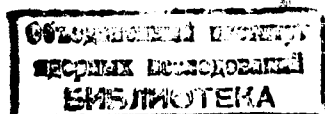
1971

P14 - 6205

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

ЗАВИСИМОСТЬ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ
ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МЮОНОВ
ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА И ТЕМПЕРАТУРЫ
В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Направлено в ЯФ



В последние годы значительно выросло число работ, в которых исследуется деполяризация отрицательных мюонов в веществе. Особое внимание в этих работах уделяется рассмотрению воздействия окружающей среды на деполяризацию мюонов в мезоатомах в процессе их образования и после завершения стадии каскадных переходов в основное состояние, на химические реакции с мезоатомом. В предыдущих наших работах ^{/1,2/} эти вопросы подробно обсуждаются.

В данной работе исследуются, в основном, три вопроса: 1) захват мюонов различными компонентами в химических соединениях, 2) деполяризация отрицательных мюонов в ряду алифатических спиртов, 3) температурная зависимость деполяризации в этиловом спирте, бензоле и стироле.

Деполяризация измерялась методом прецессии мюона в магнитном поле. Аппаратура для определения остаточной поляризации мюонов и их времени жизни описана ранее ^{/3/}. Измерения выполнены на сепарированном пучке отрицательных мюонов с импульсом 150 Мэв/с из мезонного канала синхроциклотрона ОИЯИ с примесью остановок пионов меньше 0,002. Использовался растянутый во времени пучок, лишенный временной структуры, с поляризацией $0,75 \pm 0,047$.

Импульсы от остановок мюонов (от трех счетчиков в совпадении) и от электронов распада (от трех счетчиков в совпадении) управляли работой конвертора, который преобразовывал временной интервал между

этими двумя импульсами в сигнал переменной амплитуды для регистрации 100-канальным анализатором с шириной канала 74 нсек. Использовалась система блокировки входа анализатора при появлении второго импульса от остановок мюонов или от электронов в интервале 12 мксек "до" нуля времени 8 мксек - "после". Электроны распада регистрировались в течение 4 мксек. Мишени $120 \times 120 \text{ мм}^2$ и толщиной около 5 г/см^2 помещались в магнитное поле напряженностью 50 гс. Поправки в значения коэффициента асимметрии на разные толщины мишеней не превосходили нескольких процентов.

Обработка временного распределения электронов распада производилась на ЭВМ методом наименьших квадратов. Для обработки использовалось выражение

$$N(t) = N \{ 1 + a \cos(\omega t + \delta) \} \exp(-t\tau^{-1}) + C,$$

где $N(t)$ - число отсчетов в канале анализатора в момент времени t , τ - время жизни мюона, a - коэффициент асимметрии электронов распада, δ - начальная фаза, обусловленная геометрией установки, C - постоянный во времени фон, ω - частота прецессии спина мюона в магнитном поле. При обработке варьировались величины N , τ , a , δ . Значение CN^{-1} не превосходило нескольких процентов.

Для оценки ожидаемой величины остаточной поляризации в веществах, содержащих кислород и углерод, следует знать вероятность посадки мюонов на эти атомы. Исследование относительных вероятностей захвата отрицательных мюонов атомами, входящими в состав химического соединения, представляет также самостоятельный интерес. Измеряя время жизни мюонов, можно определить эту величину, но такой метод обычно используют (см., например, ^{/4/}), когда времена жизни τ_1 , компонент соединения сильно различаются. В других случаях вероятность посадки определяется по интенсивности мезорентгеновских линий ^{/5/}.

Однако для спиртов отношение посадки на атомы кислорода и углерода неизвестно.

Используя то обстоятельство, что атомный захват в спиртах происходит на легкие атомы, времена жизни мюона в которых ($\tau_c = 2,045 \pm 0,005$ мксек и $\tau_0 = 1,84 \pm 0,01$ мксек) отличаются лишь на 10%, двухкомпонентную кривую распада с τ_c и τ_0 с хорошей точностью можно аппроксимировать кривой с τ , величина которого зависит от τ_c и τ_0 и от числа образовавшихся мезоатомов N_c и N_0 :

$$N\tau^{-1} = N_c\tau_c^{-1} + N_0\tau_0^{-1}; \quad N = N_0 + N_c.$$

Отсюда следует, что доля мюонов, захваченных атомами кислорода, может быть определена экспериментально $b \approx N_0 N^{-1} = \tau_0 \tau^{-1} (\tau_c - \tau) (\tau_c - \tau_0)^{-1}$. Значения b так же, как и τ , измеренные для ряда алифатических спиртов, даны в таблице 1.

В выражении для b не учитывается вклад от водорода, поскольку, как показали опыты^{/6/}, захват мюонов химически связанным водородом подавлен в спиртах более чем в сто раз. Этот же вывод следует из наших измерений времени жизни отрицательных мюонов в углеводородах; например, в бензоле время жизни $\tau = 2,04 \pm 0,007$ мксек не отличается от τ_c .

Оценим ожидаемое значение вероятности b посадки мюонов на кислород. Полагаем, что в химическом соединении типа $z'_k z_m H_n$ справедлив z -закон Ферми-Теллера^{/6/} на стадии захвата мюонов из непрерывного спектра в дискретный, т.е. полная вероятность обнаружить захваченный мюон в какой-либо области молекулы пропорциональна числу электронов в этой области. Естественно полагать, что мюоны, попавшие на водород, перехватываются химически связанными с ними атомами z или z' . Тогда доля мюонов b_1 , захваченных атомами кислорода,

Таблица I Время жизни отрицательных мюонов \bar{C} в спиртах идоля b мюонов, захваченных на атомы кислорода

вещество	τ , мксек	b	b_1	b_2	b_3
CH_3OH	$1,86 \pm 0,01$	$0,89 \pm 0,06$	0,50	0,57	0,55
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$1,96 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,06$	0,35	0,40	0,39
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$1,95 \pm 0,014$	$0,42 \pm 0,07$	0,26	0,31	0,30
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$1,99 \pm 0,014$	$0,23 \pm 0,07$	0,21	0,25	0,24
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	$1,98 \pm 0,014$	$0,28 \pm 0,07$	0,18	0,21	0,21

для ряда спиртов может быть вычислена; значения приведены в таблице 1. Из сравнения b_1 с b видно, что доля мюонов, захваченных на кислород, в среднем в $1,44 \pm 0,13$ раза больше, чем это следует из соотношений, полученных на основе z -закона. Если вообще не учитывать водород при посадке мюонов, то доля мюонов b_2 , захваченных кислородом, меньше экспериментальных значений в среднем в $1,24 \pm 0,11$ раза (см. таблицу 1).

Оценим величину b , используя модель больших мезомолекул^{/6/}. Согласно этой модели, заметная доля $a(z)$ мезонов может захватиться на мезомолекулярные уровни, лежащие в области валентных электронов. Посадка с этих уровней на изолированные уровни отдельных атомов происходит пропорционально z^2 этих атомов. Поскольку нас интересует захват атомами C и O в спиртах, при вычислении $a(z)$ необходимо принимать во внимание помимо связей водорода с этими атомами также связи между этими атомами. Тогда для спиртов $\text{C}_k\text{H}_{n-1}\text{OH}$ выражение $a(z)$ вместо используемого в^{/6/} приобретает вид:

$$a(z) = [a_L n + a_{\text{CO}} + a_{\text{CC}}(k-1)] (6k + n + 8)^{-1}.$$

Коэффициенты a учитывают, какая доля из двух электронов, осуществляющих каждую валентную связь, относится к общим орбитам. Для связей CH и OH из^{/6/} $a_L = 1,3$. Значения a_{CO} и a_{CC} могут отличаться от этой величины, однако положим их равными a_L , поскольку величина b не очень чувствительна к значению a_L (например, его увеличение с 1,3 до 2 увеличивает b на 5%). Вычисленные значения b , обозначенные b_3 , приведены в таблице 1; при этом предполагалось, что для доли $[1-a(z)]$ посадка мезонов следует z -закону. Из таблицы видно, что эти величины b_3 также в среднем в $1,29 \pm 0,11$ раза меньше экспериментальных значений. Таким образом, экспериментально наблюдается большая величина b , чем это следует из различных оценок. Возможно от-

носителем более частая посадка мюонов на кислород обусловлена значительной его электроотрицательностью^{/4/}.

Деполаризация в спиртах исследована нами в зависимости от молекулярного веса спиртов, концентрации этилового спирта в воде и от температуры (в метиловом спирте). Измеренный коэффициент асимметрии электронов распада для разных спиртов приведен в таблице 2. Из таблицы видно, что асимметрия растет с молекулярным весом спирта (увеличение числа углеродных атомов) от $0,65 a_c$ до $\approx a_c$ (a_c - коэффициент асимметрии в графите) и довольно велика.

Значительная ненулевая асимметрия может быть объяснена, если существуют механизмы, приводящие к компенсации парамагнетизма электронных оболочек мезоатомов бора и азота, образующихся при захвате мюонов атомами углерода и кислорода. Такая компенсация должна происходить за времена, короче времени сверхтонкого взаимодействия электронного и мюонного спинов ($\leq 10^{-12}$ сек) и может быть обусловлена химическими взаимодействиями мезоатома^{/2/} с образованием диамагнитных соединений. Подобные механизмы действуют при образовании мезоатомов в воде, о чем свидетельствует температурная зависимость деполаризации^{/7/}. Измеренное нами значение остаточной поляризации в метиловом спирте при 300°K составляет $0,0334 \pm 0,0022$, а при азотной температуре уменьшается до $0,0174 \pm 0,0031$, показывая ту же тенденцию, что и в воде.

Можно оценить значение остаточной поляризации в спирте как функцию числа атомов углерода и кислорода, если использовать данные, которые приведены выше в таблице 1, о посадке мюонов на атомы C и O. Будем полагать, что остаточная поляризация мюонов в атомах кислорода и углерода, входящих в состав молекул спирта, такая же как в графите и в атомах кислорода воды. Фактически это значит, что мы полагаем несущественным возможное различие в механизме компен-

Таблица 2 Значения коэффициентов асимметрии электронов распада при остановке отрицательных мюонов в спиртах.

Приведены также значения для воды и графита

вещество	$a_{жсп}$	a	a_1
C H ₃ OH	$0,0344 \pm 0,0022$	0,0233	0,0350
C ₂ H ₅ OH	$0,0310 \pm 0,0022$	0,0366	0,0384
C ₃ H ₇ OH	$0,0408 \pm 0,0028$	0,0362	0,0405
C ₄ H ₉ OH	$0,0490 \pm 0,0028$	0,0416	0,0415
C ₅ H ₁₁ OH	$0,0467 \pm 0,0028$	0,0396	0,0430
H ₂ O	$0,0203 \pm 0,0015$		
C/графит/	$0,0480 \pm 0,0010$		

сации парамагнетизма электронных оболочек и динамики их перезаполнения электронами в атомах кислорода воды и спирта, и в атомах углерода в графите и в спиртах. При этих предположениях коэффициент асимметрии a в спиртах определяется соотношением $a = (1-b)a_c + b a_0$, где величина b определяет долю мюонов, захваченных атомами кислорода, a_0 – коэффициент асимметрии для воды. Величины a и a_1 для значений b и b_1 из табл. 1 приведены в табл. 2. При выбранных значениях a_c и a_0 чувствительность a к величине b не очень сильная.

Модель больших мезомолекул косвенным образом здесь учтена тем, что для a_0 взято экспериментальное значение для воды, где посадка мюонов на общемолекулярные уровни могла дать свой вклад в величину a_0 . Более прямой учет модели больших мезомолекул, помимо предположений о значениях коэффициентов a для вычисления b , требует знаний величины остаточной поляризации при захвате на общемолекулярный уровень, его изменения при переходе мюона на разделенные уровни мезоатомов, а в настоящее время можно сделать лишь оценки этих величин ^{1/}.

Рост величины асимметрии электронов распада в спиртах при увеличении молекулярного веса спирта может быть также следствием увеличения среднего молекулярного веса радикалов, возникающих при образовании мезоатома, уменьшения скорости их диффузии, и, следовательно, увеличения их концентрации и тем самым роста вероятности вступления мезоатома в химическую реакцию, т.е. компенсации парамагнетизма электронной оболочки мезоатома.

Для оценки роли отмеченных выше эффектов была измерена зависимость остаточной поляризации от концентрации этилового спирта в воде. Эти данные приведены в таблице 3. Там же даны величины, вычисленные в предположении об аддитивности коэффициентов асимметрии в этиловом спирте и воде с учетом их доли в растворе (по весу). Хотя

Таблица 3. Концентрационная зависимость деполаризации для раствора этилового спирта в воде

концентрация спирта /по весу/ в %	$a_{\text{эсп.}}$	a
0	$0,0203 \pm 0,0015$	0,0203
10	$0,0230 \pm 0,0034$	0,0214
20	$0,0258 \pm 0,0036$	0,0224
30	$0,0292 \pm 0,0035$	0,0236
100	$0,0310 \pm 0,0022$	0,0310

экспериментальные данные указывают на более быстрый рост асимметрии, чем это следует из увеличения концентрации спирта, но ошибки велики и отклонение от аддитивности нельзя считать достоверным; необходимо дальнейшее уточнение экспериментальных данных.

Измеренные температурные зависимости величины α (в долях α_c) в бензоле и стироле показаны на рис. 1 и 2.

Температурная зависимость величины $\alpha \alpha_c^{-1}$ в стироле, бензоле и этиловом спирте может быть интерпретирована на основе модели^{/2/}, учитывающей химические взаимодействия мезоатома со свободными радикалами, образующимися вблизи мезоатома при разрушении молекул среды за счет ионизации в треке останавливающегося мюона, торможения Оже-электронов, испускаемых при мезоатомных переходах, и за счет энергии торможения осколков молекулы при ее "кулоновском взрыве". Первые два процесса обеспечивают наличие свободных электронов вблизи мезоатома (мезобора μB в случае посадки мюона на углерод) и поэтому он имеет возможность полностью набрать электронную оболочку. То обстоятельство, что значение $\alpha \alpha_c^{-1}$ растет с ростом температуры, доказывает наличие парамагнитной электронной оболочки у нейтрального мезобора (терм основного состояния $P_{1/2}$) перед его вступлением в химические реакции.

В^{/2/} было показано, что скорость вступления мезоатома μN в химические реакции λ_0 в воде по порядку величины сравнима с частотой ν переходов между состояниями его сверхтонкой структуры. В этом случае для описания температурных зависимостей можно воспользоваться выражением

$$\frac{\alpha}{\alpha_c} = \frac{\alpha_0}{\alpha_c} \cdot \frac{\lambda}{\lambda_0} \left[F + (1-F) \text{th} \frac{\lambda_0}{2\nu} \right],$$

где α_0 - коэффициент асимметрии к концу мезоатомного каскада, но до начала действия механизма парамагнитной деполаризации^{/8/}, харак-

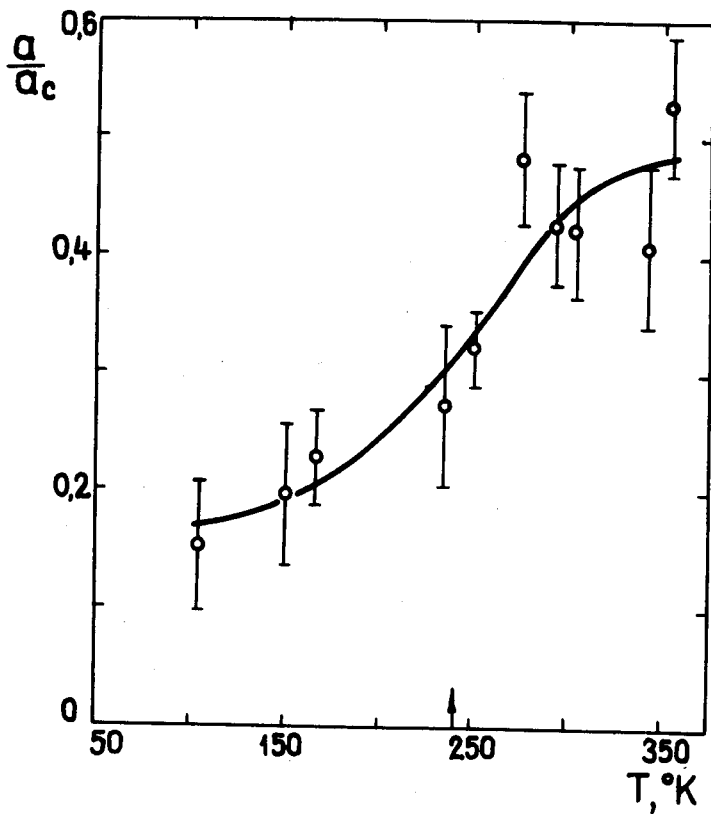


Рис. 1. Зависимость остаточной деполяризации в стироле от температуры. Кривая рассчитана при $F = 0,33$.

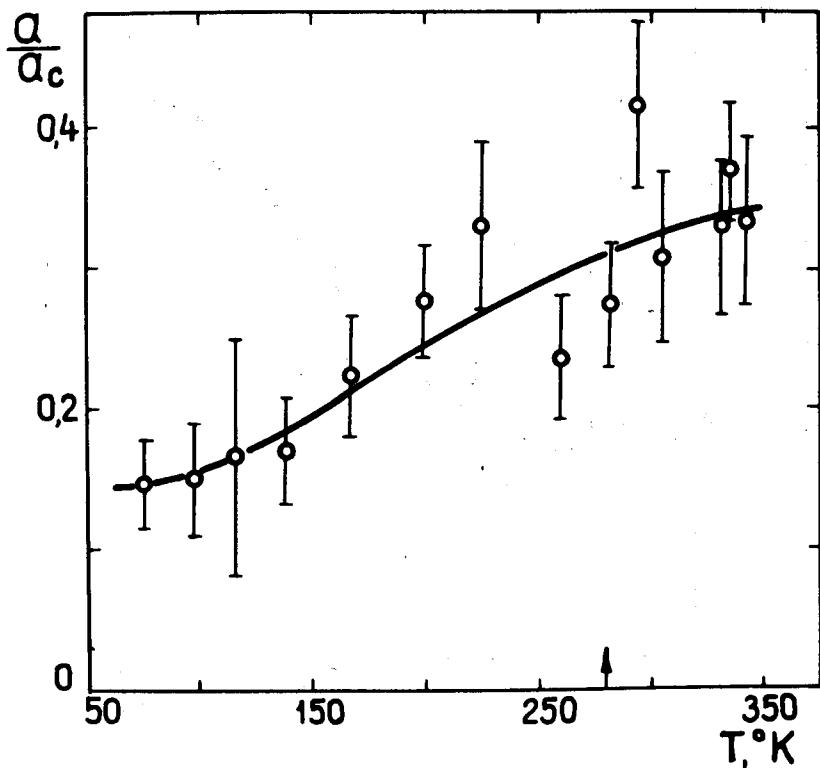


Рис. 2. Зависимость остаточной деполаризации в бензоле от температуры. Кривая рассчитана при $F = 0,33$.

теризующейся временем ν^{-1} , λ - скорость вступления мезоатома в химические реакции с образованием диамагнитных продуктов $F = 1/3 [1 + \frac{2}{(2J+1)^2}]^{1/8}$, J - полный момент электронной оболочки мезоатома.

Выражение, подобное этому, может быть также написано по аналогии с формулой для случая химических реакций атомарного мюония^{18/}. Эта теория построена на основе спиновой матрицы плотности мюония; она включает зависимость поляризации от величины продольного и поперечного магнитного поля и от частоты релаксации спина электрона мюония из-за взаимодействия с окружающей средой. Однако в исследуемых нами веществах и экспериментальных условиях указанные факторы не играют существенной роли.

Если считать, что температурная зависимость $\sigma \sigma_C^{-1}$ обусловлена температурной зависимостью λ и λ_0 (одинаковой), т.е. считать, что $\lambda = \Lambda (\frac{T}{300})^n$, где Λ - значение λ_0 при температуре $T = 300^\circ\text{K}$, то можно написать

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

Значение параметра F для мезобора может меняться в пределах от 1/2 до 1/3 в зависимости от того, имеет ли место парамагнитная деполяризация только в основном состоянии электронной оболочки мезобора, или она имеет место для случая ее возбужденных состояний в процессе набора электронов мезоатомом. Параметры Λ и n определяют форму перехода между постоянными уровнями деполяризации до и после срабатывания механизма парамагнитной деполяризации (параметры F и $\frac{\sigma_0}{\sigma_C} \frac{\lambda}{\lambda_0}$).

Параметры $\frac{\alpha_0 \lambda}{\alpha_c \lambda_0}$, Λ и n определялись для бензола и стирола путем варьирования методом наименьших квадратов с помощью ЭВМ при заданных значениях F . Для случая стирола наилучшие результаты получены для $F = 1/3$. Значения параметров приведены в таблице 4, а расчетная кривая - на рис. 1. Описание экспериментальных данных с помощью такого набора параметров представляется весьма удовлетворительным несмотря на то, что не принимался во внимание возможный скачок α α_c^{-1} в точке фазового перехода. Если же бралось значение $F > 0,4$, ошибки всех параметров становились много больше их значений. Значения параметров изменяются незначительно при изменении F от 0,33 до 0,40. Поэтому невозможно сделать каких-либо определенных заключений относительно состояния электронной оболочки мезобора во время действия механизма парамагнитной деполяризации.

Вычисляя значение ν для $P_{1/2}$ состояния электронной оболочки мезобора, можно получить значение Λ , приведенное в таблице 4. Учитывая, что допустимы значения $F < 1/2$, полученное значение Λ следует считать заниженным.

Аналогичным образом обрабатывались данные для бензола. Значения параметров при $F = 1/3$ приведены в таблице 4 и на рис. 2. В случае бензола экспериментальные точки одинаково хорошо описываются при $F = 0,2 - 0,4$.

Обработка части экспериментальных данных при отрицательных температурах (до точки фазового перехода) для стирола и бензола приводит к значениям параметров, не отличающимся от показанных в табл.4, но с гораздо большими ошибками.

Предполагая одинаковое значение α_0 для стирола и бензола, можно интерпретировать большие значения $\frac{\alpha}{\alpha_c}$ в стироле как результат большего вклада реакций, ведущих в диамагнитный канал. Значения Λ для стирола и бензола получаются одинаковыми, хотя следовало бы ожи-

Таблица 4. Результаты обработки температурной зависимости остаточной поляризации в стироле и бензоле

вещество	$\frac{\alpha_c \cdot \lambda^0}{\alpha_0 \cdot \lambda}$	$\frac{\Lambda}{2\nu}$	n	χ^2	$\frac{\Lambda \cdot 10^{10} \text{сек}^{-1}}{1,0 \pm 0,4}$
стирол	$2,04 \pm 0,22$	$1,2 \pm 0,5$	$3,7 \pm 1,3$	5,1	$1,0 \pm 0,4$
бензол	$2,75 \pm 0,52$	$1,2 \pm 0,8$	$1,9 \pm 0,6$	7,4	$1,0 \pm 0,7$

дать меньшего значения этого параметра для случая бензола, поскольку плотность радикалов вблизи мезоатома должна быть меньше из-за быстрой миграции энергии при межмолекулярных взаимодействиях из зоны разрушения среды, которая (миграция) является характерным явлением для бензола ^{/10/}. Однако большие ошибки в определении Λ могут быть причиной того, что эффект миграции энергии не заметен.

В заключение сделаем некоторые выводы:

1. Экспериментально измеренное значение доли мюонов, захваченных атомами кислорода, в ряде алифатических спиртов оказывается больше, чем это следует из оценок с использованием α -закона и модели больших мезомолекул, что обусловлено, вероятно, большой электроотрицательностью кислорода.

2. Измерено растущее с ростом молекулярного веса спиртов значение остаточной поляризации, большая величина которой обусловлена химическими взаимодействиями мезоатомов.

3. Наблюдалась температурная зависимость остаточной поляризации в этиловом спирте, стироле и бензоле. На основе этой зависимости вычисляются параметры химических взаимодействий мезоатомов в углеводородах.

Авторы выражают искреннюю признательность Г.Г. Мясищевой за помощь в проведении эксперимента и М.В. Фронтасевой за помощь в обработке результатов.

Л и т е р а т у р а

1. А.А. Джурев, В.С. Евсеев, Г.Г. Мясищева, Ю.В. Обухов, В.С. Роганов, Препринт ОИЯИ, Р1-6020, Дубна, 1971.
2. А.А. Джурев, В.С. Евсеев. Препринт ОИЯИ, Р14-6023, Дубна, 1971.
3. А.И. Бабаев, М.Я. Балац, Г.Г. Мясищева, Ю.В. Обухов, В.С. Роганов, В.Г. Фирсов. ЖЭТФ, 50, 877, 1966.

4. В.Д. Бобров, В.Г. Варламов, Ю.М. Грашин, Б.А. Долгошеин, В.Г. Кириллов-Угрюмов, В.С. Роганов, А.В. Самойлов, С.В. Сомов. ЖЭТФ, 48, 1197, 1965.
5. В.Г. Зинов, А.И. Мухин, А.Д. Конин. ЯФ, 2, 859, 1965.
6. С.С. Герштейн, В.И. Петрухин, Л.И. Пономарев, Ю.Д. Прокошкин. УФН, 97, 3, 1969.
7. В.С. Евсеев, В.С. Роганов, В.А. Черногорова, Г.Г. Мясищева, Ю.В. Обухов. ЯФ, 8, 741, 1968.
8. В.А. Джрбашян. ЖЭТФ, 39, 277, 1959.
9. И.Г. Ивантер, В.П. Смилга. ЖЭТФ, 54, 558 (1968); 55, 1521 (1968).
10. И.В. Верещинский, А.К. Пикаев. Введение в радиационную химию. АН СССР, М, 1963.

Рукопись поступила в издательский отдел
31 декабря 1971 года.