

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



СЗ46.3В

Д-427

P14 - 7212

4042/2-73

А.А.Джураев, В.С.Евсеев

СВЯЗЬ
ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МЮОНОВ
С РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ
ВЕЩЕСТВА

1973

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

P14 - 7212

А.А.Джураев, В.С. Евсеев

**СВЯЗЬ
ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МЮОНОВ
С РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ
ВЕЩЕСТВА**

Направлено в ЖЭТО

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

В работах /1,2/ высказана гипотеза о том, каким образом деполяризация отрицательных мюонов в конденсированной среде может зависеть от макроскопических характеристик среды, и развита формальная теория, связывающая поляризацию мюонов с быстрыми химическими реакциями мезорадикалов. Одной из характеристик вещества является его радиационная стойкость, которую можно охарактеризовать выходом радикалов при радиоллизе среды. В радиационной химии для характеристики радиационной стойкости пользуются величиной $G_R / 1/100 \text{ эв}$, которая представляет собой выход стабилизированных радикалов при поглощении веществом 100 эв энергии ионизирующего излучения /3/. Для подавления рекомбинации радикалов эксперименты по определению G_R делают при достаточно низких температурах. В настоящее время хорошо известно /3/, что при радиоллизе углеводородов в жидкой и твердой фазах образование радикалов происходит главным образом в результате разрыва связи C-H, так как атом водорода легко выходит из клетки Франка-Рабиновича /17/. Даже при температуре жидкого азота атомы водорода способны вступать в различные химические реакции: рекомбинировать, отрывать водород от исходных молекул или, в случае соединений с кратной связью, присоединяться к ним. Таким образом, в экспериментах по определению G_R рассматриваются радикалы, которые образуются и исчезают по следующим каналам /4/:



Как уже указывалось в /2/, атомный захват мюона и его каскадный переход на К-орбиту сопровождаются испусканием значительного количества электронов Оже /5/, что может привести к сильному кулоновскому расталкиванию высокоионизированных фрагментов молекулы /6/. Это, в свою очередь, приводит к радиолнзу среды, окружающей мезорадикал. Очевидно, что для таких соединений, как углеводороды, радиационное воздействие на среду в месте образования мезоатома будет одинаковым, так как посадка мюонов осуществляется главным образом на атом углерода. В этом случае радиационный выход радикалов, образованных электронами Оже и осколками молекулы, определит скорость вступления мезорадикала в химическую реакцию и тем самым - остаточную поляризацию мюона.

Измерение радиационного выхода радикалов при поглощении веществом энергии 100 эв посвящено большое количество работ. В /4/ даются ссылки на основную литературу и приводятся величины $G_R / 1/100 \text{ эв}$ для большого количества органических соединений. Эти величины получены при радиолизе пучком электронов с энергией $\approx 1,6 \text{ Мэв}$ при температуре образцов $-180 \div -150^\circ \text{C}$. Столь низкая температура выбиралась для предотвращения вторичных реакций радикалов в твердой фазе. Естественно, что при такой температуре стабилизируются только достаточно тяжелые радикалы с относительно малыми коэффициентами диффузии.

Из всех известных нам по литературным источникам /см., например, /4, 7, 8/ / экспериментальных данных о радиационном выходе радикалов $G_R / 1/100 \text{ эв}$ в табл.1 приведены те, для которых были измерены относительные /по отношению к графитовой мишени/ коэффициенты асимметрии электронов $\mu^- \rightarrow e^-$ распада в единицах a/a_c /9, 10, 11/.

Представленные соединения по величине $G_R / 1/100 \text{ эв}$ резко делятся на две группы: ароматические соединения с выходом $G_R < 1$ и насыщенные соединения с $G_R > 1$. По мнению авторов работы /12/, такая разница в радиационном выходе радикалов обусловлена различием в энергетическом положении первого уровня возбуждения молекул.

В соединениях с кратными связями первый уровень возбуждения лежит ниже энергии связи C-H и, следовательно, вероятность диссоциации из наиболее долгоживущего первого уровня возбуждения в значительной степени подавлена.

Из табл. 1 видна отчетливая корреляция между радиационным выходом радикалов и остаточной поляризацией мюонов в соответствующем веществе. Чем больше G_R , тем больше остаточная поляризация. Эта корреляция определяется связью остаточной поляризации мюонов со скоростью химических реакций мезорадикала, пропорциональной радиационному выходу радикалов.

В /2/ приводится соотношение, связывающее остаточную поляризацию отрицательных мюонов со скоростью вступления мезорадикала в химическую реакцию. Это соотношение было получено в предположении, что скорость сверхтонкого взаимодействия ν магнитного момента парамагнитной электронной оболочки с магнитным моментом мюона на К-оболочке значительно больше частоты прецессии Ω суммарного магнитного момента во внешнем магнитном поле. Для мезорадикала бора /среднее значение для основного и метастабильного состояния электронной оболочки $\bar{\nu} \approx 2,5 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$ и $\Omega \approx 10^9 \text{ рад} \cdot \text{сек}^{-1}$ / следует одновременно учитывать влияние обоих взаимодействий. В этом случае коэффициент асимметрии электронов распада определится как среднее по вероятности вступления в химическую реакцию:

$$x(t_1) = F B_0 \cos(\omega t + \Omega t_1) + (1 - F) B_0 \cos(\omega t + \Omega t_1 + \pi f(t_1, \nu)). \quad /2/$$

Здесь t_1 - время вступления мезоатома в реакцию,

$$F = \frac{1}{3} \left[1 + \frac{2}{(2j + 1)^2} \right], \quad /3/$$

J - момент парамагнитной электронной оболочки мезорадикала, B_0 - коэффициент асимметрии электронов распада, который соответствовал бы поляризации мюона к моменту окончания каскада,

$$f(t_1, \nu) \begin{cases} = 0, \text{ если целая часть } (t_1 \cdot \nu) \text{ четна,} \\ = 1, \text{ если целая часть } (t_1 \cdot \nu) \text{ нечетна,} \end{cases} \quad /4/$$

ω - частота прецессии свободного спина мюона, наблюдаемая в эксперименте.

Уравнение /2/ приводит к следующему соотношению между величиной остаточной поляризации и скоростью вступления мезорадикала в химическую реакцию:

$$a/a_c = \frac{a_0}{a_c} \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda_0} \cdot \left\{ \left[\frac{\lambda_0^2}{\lambda_0^2 + \Omega^2} \right] [F^2 + (1-F)] \frac{ch \frac{\lambda_0}{\nu} - \cos \frac{\Omega}{\nu}}{ch \frac{\lambda_0}{\nu} + \cos \frac{\Omega}{\nu}} + 2F(1-F) \frac{sh \frac{\lambda_0}{\nu}}{ch \frac{\lambda_0}{\nu} + \cos \frac{\Omega}{\nu}} \right\}^{1/2} \quad /5/$$

При условии $\nu \gg \Omega$ и $\lambda_0 \gg \Omega$ это соотношение переходит в

$$a/a_c = \frac{a_0}{a_c} \cdot \frac{\lambda}{\lambda_0} [F + (1-F)th \frac{\lambda_0}{2\nu}], \quad /6/$$

которое и было дано в /2/.

В /9/ по формуле /6/ были обработаны экспериментальные данные по температурной зависимости остаточной поляризации в стироле и бензоле, а в /13/ - по температурной зависимости в воде и 7,5%-ном растворе перекиси водорода. В табл. 2 /вторые строки для каждого вещества/ приведены результаты обработки тех же зависимостей по уравнению /5/ в предположении, что

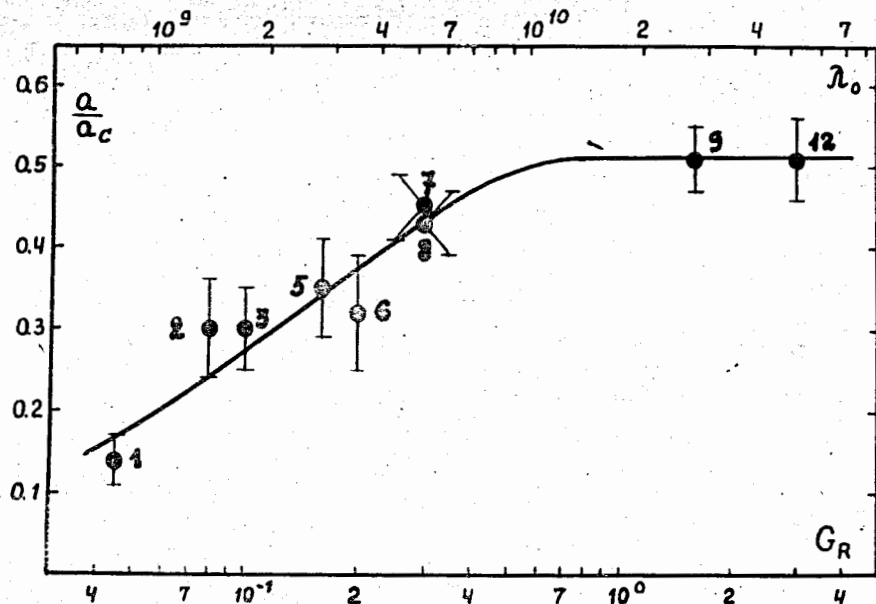
$$\text{величина } \frac{a_0}{a_c} \cdot \frac{\lambda}{\lambda_0} \text{ не зависит от температуры, а} \\ \lambda_0 = \Lambda \left(\frac{T}{300} \right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad /7/$$

где Λ - предэкспоненциальный множитель скорости химической реакции мезорадикала при температуре $T = 300^\circ \text{K}$, E - энергия активации химической реакции мезорадикала с образованием диамагнитного продукта и R - постоянная Больцмана. Множитель, пропорциональный первой степени температуры $(T/300)$, введен в выражение для λ_0 , так как химические реакции мезорадикала с радикалами, образованными в среде, должны описываться на основе представлений о химических реакциях, скорость которых контролируется диффузией /14/. Обработка велась методом наименьших квадратов относительно параметров $\frac{a_0}{a_c} \cdot \frac{\lambda}{\lambda_0}$, E и Λ . Обращают на

себя внимание весьма малые полученные значения энергии активации E , что подтверждает радикал-радикальный характер реакций мезоатома. В первых строках для каждого из веществ приведены данные, полученные в работах /9, 13/, причем значения λ_0 пересчитаны в соответствии с более точными значениями $\bar{\nu}$, равными $2,5 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$ для мезобора и $7 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$ для мезоазота. В последней колонке табл. 2 приведены скорости химических реакций мезорадикалов при комнатной температуре.

Из табл. 1 можно выбрать соединения, которые при радиолизе будут давать радикалы, примерно одинаковым образом реагирующие с мезорадикалом /мезобором/. Это ароматические соединения /за исключением анизола, для которого нами получена аномально большая величина $\geq 30\%$ захвата мюонов группой OCH_3 / циклогексан и полиэтилен. Фенон также попадает в эту группу, так как для него посадка на кислород $\leq 7\%$. Во всех этих соединениях, помимо атомарного водорода, образуются радикалы, достаточно большие по своим размерам, чтобы не мигрировать из зоны химической активности мезорадикала /15/.

На рисунке приведена эмпирическая связь между экспериментальными данными для относительной величины коэффициента асимметрии a/a_c и величины радиационного выхода радикалов для выбранных из табл. 1 соединений /ошибки G_R на рисунке не показаны/.



Зависимость относительного коэффициента асимметрии от величины радиационного выхода радикалов. Нумерация следует таблице 1.

Плавная кривая, достаточно хорошо описывающая экспериментальные точки / $\chi^2 = 3,1$ /, соответствует соотношению /5/ при условии, что

$$\lambda_0 = \Lambda G_R \quad /8/$$

При этом получены следующие значения параметров:

$$\frac{a_0}{a_c} \cdot \frac{\lambda}{\lambda_0} = 0,51 \pm 0,03 \text{ и } \Lambda = /1,7 \pm 0,3/ \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-1} \text{ при } G_R = 1;$$

ошибки в величинах G_R не учитывались. Рисунок позволяет оценить скорость вступления мезорадикала в химическую реакцию с радикалами, образующимися при остановке и захвате мюона в различных соединениях при комнатной температуре. Систематическая ошибка в определении скорости химической реакции, обусловленная формализмом описания зависимости,

не превышает 30%, а 20%-ная неопределенность величины G_R /4/ приводит к 20%-ной погрешности в λ_0 . Следовательно, ошибка определения скорости вступления мезорадикала в химическую реакцию по рисунку, около 27%. Полученные из соотношения /8/ с учетом ошибок G_R скорости вступления мезорадикала в химическую реакцию при комнатной температуре для бензола и стирола составляют соответственно $/2,7 \pm 0,7/ \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$ и $/5,1 \pm 1,4/ \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$ и в пределах экспериментальных и систематических погрешностей совпадают со скоростями, полученными по температурной зависимости остаточной поляризации в тех же веществах; это же можно отметить и для значений параметра $\frac{a_0}{a_c} \cdot \frac{\lambda}{\lambda_0}$ /см. табл. 2/. Факт наблюдения корреляции между величинами остаточной поляризации отрицательных мюонов и радиационным выходом радикалов в данном веществе может служить подтверждением гипотезы о быстрых /сравнимых со скоростями сверхтонкого расщепления/ химических реакциях мезорадикала бора μB .

Учитывая, что среднее время вступления мезорадикала μB в химические реакции с окружающей средой порядка $2 \div 3 \cdot 10^{-10} \text{ сек}$, следует ожидать, что величина a/a_c в отличие от G_R должна быть чувствительна не только к радикалам, образующимся по каналам /1/, но и к радикалам, образующимся в результате разрыва $|C-\dot{C}|$ связи, так как мезорадикал может быть акцептором таких радикалов в ячейке Франка-Рабиновича /4/. Вероятность химических реакций мезорадикала с атомами водорода H , по-видимому, мала из-за их высокой подвижности, которая уменьшает концентрацию водорода в зоне химических реакций мезорадикала. Из факта наличия корреляции между величинами a/a_c и G_R можно сделать вывод о том, что радикалы, образующиеся по каналам 1'' и 1''', находятся в радиусе химического действия мезорадикала бора.

Из данных табл. 1 видно, что относительный коэффициент асимметрии в кислородсодержащих веществах /за исключением фенола по указанной выше причине/ значительно больше, чем в углеводородах. Этот факт так же легко объясняется на основе представления

о быстрых химических реакциях мезорадикала. Дело в том, что мезорадикал азота μN , получающийся при атомном захвате мюона кислородом, очень быстро вступает в химическую реакцию не только с радикалами, но и с нейтральными молекулами органических веществ с образованием в основном диамагнитного циама $H-C \equiv \mu N / 16$.

Авторы считают своим долгом поблагодарить И.И.Чхеидзе и В.И.Трофимова за полезную дискуссию.

Литература

1. В.С.Евсеев. Препринт ОИЯИ, Р14-4052, Дубна, 1968.
2. А.А.Джураев, В.С.Евсеев. ЖЭТФ, 62, 1166 /1972/.
3. С.Д.Пшежецкий. Механизм радиационно-химических реакций. Госхимиздат, М., 1962.
4. Свободно-радикальные состояния в химии. Сборник "Наука", Новосибирск, 1972.
5. G.R.Burbidge, R.M. de Borde. Phys.Rev., 89, 189 (1953), A.Suzuki. Phys.Rev.Lett., 19, 1005 (1967).
6. T.A.Carlson, R.M.White. Chem. Effects of Nucl. Transf., Vienna, 1, 23 (1965).
7. R.S.Alger, T.H.Anderson, L.A.Webb, J.Chem.Phys., 30, 695 (1959).
8. E.J.Lawton, J.S.Balwit, R.S.Powell. J.Chem.Phys., 33, 395 (1960).
9. А.А.Джураев, В.С.Евсеев, Ю.В.Обухов, В.С.Роганов. ЯФ, 16, 114 /1972/.
10. А.А.Джураев, В.С.Евсеев, Г.Г.Мясищева, Ю.В.Обухов, В.С.Роганов. ЖЭТФ, 62, 1424 /1972/.
11. В.С.Евсеев, В.С.Роганов, В.А.Черногорова, Г.Г.Мясищева, Ю.В.Обухов. ЯФ, 8, 741 /1968/.
12. Ю.Н.Молин, И.И.Чхеидзе, Е.П.Каплан, Н.Я.Бубен, В.В.Воеводский. Кинетика и катализ. 3, 674 /1962/.
13. А.А.Джураев, В.С.Евсеев, Ю.В.Обухов, В.С.Роганов. ЖЭТФ, 62, 2210 /1972/.
14. Е.Колдин. Быстрые реакции в растворе. "Мир", М., 1966.
15. А.А.Джураев, В.С.Евсеев, Ю.В.Обухов, В.С.Роганов, М.В.Фронтасьева, Н.И.Холодов. ЖЭТФ, 64, 1930 /1973/.
16. О.К.Фомин. Успехи химии. Т-36, 1701 /1967/.
17. J.Frank, E.Rabinowitch. Trans.Faraday Soc., 30, 120 (1934).

Рукопись поступила в издательский отдел 1 июня 1973 года.

Таблица I

Сводные данные по радиационной стойкости (G_R) и остаточной поляризации мюонов (α_{ac}) для органических соединений.

№ пп	Вещество	Структура	α_{ac}	Ссылка	G_R	Ссылки
1.	Дифенил	$Ph-Ph$	$0,14 \pm 0,03$	/x/	$0,045 \pm 0,009$	/4/
2.	Толуол	$Ph-CH_3$	$0,30 \pm 0,06$	/II/	$0,08 \pm 0,02$	/4/
3.	Фенол	$Ph-OH$	$0,30 \pm 0,05$	/x/	$0,10 \pm 0,02$	/4/
4.	Анизол	$Ph-O-CH_3$	$0,58 \pm 0,02$	/x/	$0,10 \pm 0,02$	/4/
5.	Бензол	Ph	$0,35 \pm 0,07$	/9/	$0,16 \pm 0,03$	/4/
6.	Хлорбензол	$Ph-Cl$	$0,32 \pm 0,07$	/x/	$0,20 \pm 0,04$	/4/
7.	Стирол	$Ph-CH=CH_2$	$0,45 \pm 0,04$	/9/	$0,30 \pm 0,06$	/4/
8.	Фенилциклогексан	$Ph-C_6H_{11}$	$0,43 \pm 0,04$	/II/	$0,30 \pm 0,06$	/4/
9.	Циклогексан	C_6H_{12}	$0,51 \pm 0,04$	/II/	$1,6 \pm 0,3$	/4/
10.	Тетрагидрофуран	CH_2-CH_2-O CH_2-CH_2	$0,64 \pm 0,05$	/x/	$1,7 \pm 0,3$	/4/
11.	Ацетон	$CH_3-C(=O)-CH_3$	$0,63 \pm 0,05$	/x/	$1,8 \pm 0,9$	/7/
12.	Полиэтилен	$(C_2H_4)_n$	$0,51 \pm 0,05$	/II/	$3,0 \pm 1,5$	/8/
13.	Метанол	CH_3OH	$0,75 \pm 0,05$	/9/	$5,5 \pm 2,7$	/7/
14.	Этанол	C_2H_5OH	$0,67 \pm 0,05$	/9/	$6,0 \pm 3,0$	/7/

x/ - настоящая работа .

Таблица 2

Результаты обработки зависимости остаточной поляризации
мезонов от температуры среды

Вещество	$\frac{a_0}{a_c} \frac{\lambda}{\lambda_0}$	E (кал)	m	$\Lambda \cdot 10^{10}$ (сек ⁻¹)	$\lambda \cdot 10^{-10}$ (сек ⁻¹)
Вода	0,39±0,02	232±176	2,3±1,1	5,2±4,0	3,2±2,4
	0,40±0,02		-		3,5±2,7
H ₂ O ₂ 75%	0,59±0,07	197±29	1,4±0,4	5,3±4,0	2,4±1,5
	0,60±0,02		-		3,8±1,8
Стирол	0,49±0,05	345±135	3,7±1,3	0,55±0,16	0,60±0,25
	0,60±0,34		-		0,31±0,09
Бензол	0,36±0,03	0±275	1,9±0,6	0,18±0,09	0,60±0,40
	0,54±0,16		-		0,18±0,09