

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



С346,36

Д-427

P14 - 7213

3605/2-73

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

ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МЮОНОВ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СРЕДАХ

1973

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

P14 - 7213

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

ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МИОНОВ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СРЕДАХ

Направлено в ЖЭТФ

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

S u m m a r y

The asymmetry coefficients of μ -e-decay electrons in aqueous solutions of hydrogen peroxide of different concentration are measured at room temperature by the precession method. The asymmetry coefficient is measured for 97% (on weight) solution of hydrogen peroxide at 80°K; the value of rate of chemical reactions of mesic nitrogen is determined. It is shown that temperature dependence for high-concentrated solution is more mildly sloping than for 7.5% solution. This fact is explained by the presence of activation energy in chemical reaction of mesic nitrogen with hydrogen peroxide molecules.

The value of the residual polarization of muons in styrene, at temperatures higher and lower the phase transition point, is shown practically to be unchangeable and the ratio of these values is 0.93 ± 0.08 .

The polarization ratio is measured for 300 and 80°K to be $(\frac{a}{a_c})_{300} / (\frac{a}{a_c})_{80}$ for polystyrene (1.33 ± 0.31), for polybutylmetacrylate (1.57 ± 0.13) and for n-butyl alcohol (2.7 ± 0.4).

Ранее ^{1,2,3/} указывалось, что для понимания процессов деполяризации отрицательных мюонов в диэлектриках необходимо рассматривать возможные физико-химические взаимодействия мезоатома / мезорадикала ^{3/} с окружающей средой. Очень удобной системой для проверки этого положения является, например, водный раствор перекиси водорода. В обеих компонентах такого раствора образуется мезорадикал азота μN^{\cdot} , который может вступать в химические реакции с молекулами перекиси водорода с образованием диамагнитных соединений типа $O = \mu N - H$ или $O = \mu N - OH$. В ^{2/} показано, что относительный коэффициент асимметрии в водном растворе перекиси водорода значительно больше, чем в других водных растворах, и приведены данные о зависимости остаточной поляризации мюонов от концентрации раствора перекиси водорода. Предельная концентрация составляла 33% по весу. Отсутствие измерений в растворах более высокой концентрации не позволяло с хорошей точностью определить характер химических реакций мезоазота с молекулами перекиси водорода и параметры уравнения, описывающего зависимость остаточной поляризации μ^- -мезонов от концентрации перекиси водорода. Необходимо также было выполнить некоторые контрольные эксперименты по выяснению вопросов, связанных с поведением мезоатомов в углеводородах.

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные о деполяризации отрицательных мюонов в высококонцентрированных растворах H_2O_2 вплоть до 97% при разных температурах, о влиянии фазового перехода на деполяризацию в стироле и о температурных зависимостях деполяризации в полимерах. Результаты измерения в водных растворах H_2O_2 приведены в таблице 1.

Таблица I

Зависимость деполаризации м μ -мезонов от концентрации водного раствора перекиси водорода.

Концентрация H ₂ O ₂ весовая, %	Абсолютная концентрация H ₂ O ₂	a/a _c
0	0	0,415±0,018
1	1,79 · 10 ²⁰	0,454±0,030
3	5,36 · 10 ²⁰	0,553±0,023
6	1,08 · 10 ²¹	0,597±0,32
7,5	1,36 · 10 ²¹	0,640±0,020
10	1,83 · 10 ²¹	0,605±0,042
15	2,79 · 10 ²¹	0,670±0,030
20	3,78 · 10 ²¹	0,647±0,054
25	4,81 · 10 ²¹	0,736±0,057
33	6,53 · 10 ²¹	0,736±0,031
38	7,66 · 10 ²¹	0,706±0,044
49	1,03 · 10 ²²	0,777±0,045
57	1,23 · 10 ²²	0,790±0,033
60	1,31 · 10 ²²	0,716±0,045
68	1,53 · 10 ²²	0,760±0,045
84	2,03 · 10 ²²	0,800±0,046
97	2,48 · 10 ²²	0,826 ± 0,031
97 ⁺	2,48 · 10 ²²	(0,603 ± 0,026) ⁺

+ T = 80°K

Как было показано в ^{3,4/}, для описания зависимости величины остаточной поляризации μ^- -мезонов от скорости химических реакций мезорадикала можно пользоваться соотношением

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

причем для случая, когда частота сверхтонкого расщепления ν значительно больше частоты прецессии суммарного магнитного момента мюона и парамагнитной электронной оболочки мезорадикала во внешнем магнитном поле Ω и скорость химической реакции мезорадикала с окружающей средой λ_0 / λ - скорость реакций с образованием диамагнитных соединений/ также больше Ω /эксперименты проводились при напряженности магнитного поля $H = 50$ Гс, что соответствует для мезорадикала азота $\bar{\Omega} = 10^9$ сек⁻¹ /; для частоты сверхтонкого взаимодействия мы приняли величину $\bar{\nu} = 0,7 \cdot 10^{10}$ сек⁻¹, равную среднему значению для основного и двух метастабильных состояний электронной оболочки и полученную на основании ^{5/}, λ_0 для воды равно $\approx 2,5 \cdot 10^{10}$ сек^{-1/4}. Вследствие всего этого соотношение /1/ упрощается до ^{3/}

$$\frac{a}{a_c} = \frac{a_0 \lambda}{a_c \lambda_0} \left[F + (1-F) \operatorname{th} \frac{\lambda_0}{2\nu} \right]. \quad /2/$$

Здесь a - наблюдаемый коэффициент асимметрии электронов $\mu^- \rightarrow e^-$ -распада, a_c - то же для углерода, a_0 - коэффициент асимметрии, который должен соответствовать поляризации мюона в момент окончания мезоатомного каскада, т.е. к моменту попадания мюона на К-орбиту мезоатома, а

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

где J - полный момент парамагнитной электронной оболочки мезорадикала.

Уже для воды [2,4,6] температурная зависимость остаточной поляризации мюонов выходит на плато, начиная примерно с 0°C . В растворе перекиси водорода включаются новые каналы химических реакций мезорадикала азота и это позволяет считать, что

$$F + (1-F) \frac{\lambda_0}{2\nu} \approx 1. \quad /4/$$

Тогда, предполагая, что величина a_0 для кислорода в воде и перекиси водорода одинакова, для двухкомпонентного раствора концентрационная зависимость остаточной поляризации определится как

$$\frac{a}{a_c} = \frac{a_0 \lambda}{a_c \lambda_0} = \frac{\lambda' (1-R) + \ell R}{\lambda_0' (1-R) + \ell_0 R}. \quad /5/$$

Здесь λ_0' и ℓ_0 - скорости химических реакций мезоазота в чистой воде и чистой перекиси водорода соответственно, λ' - и ℓ - то же для образования диамагнитных соединений, а

$$R = \frac{[H_2 O_2]}{(1 - \frac{M_{H_2 O_2}}{d M_{H_2 O}}) [H_2 O_2] + \frac{A}{M_{H_2 O_2}}}, \quad /6/$$

где $[H_2 O_2]$ - абсолютная концентрация молекул перекиси водорода, выраженная в см^{-3} , M - молекулярный вес вещества, A - число Авогадро и $d=1,462 \text{ г/см}^2$ - плотность чистой перекиси водорода. Учитывая /6/ и используя численные значения A, M и d , можно переписать /5/ в виде функции абсолютной концентрации перекиси водорода в растворе

$$\frac{a}{a_c} = \frac{a_0 \lambda}{a_c \lambda_0} \cdot \frac{1 + (0,30 \frac{\ell}{\lambda'} - 0,39) [H_2 O_2]}{1 - (0,30 \frac{\ell_0}{\lambda_0'} - 0,39) [H_2 O_2]}. \quad /7/$$

Здесь концентрация перекиси водорода выражена в единицах 10^{22} см^{-3} .

Уравнение /9/ методом выравнивания при $R=0$ можно свести к виду

$$Y = A + B [H_2 O_2], \quad /8/$$

где

$$Y = \frac{[H_2 O_2]}{\frac{a}{a_c} - \frac{a_{R=0}}{a_c}}. \quad /9/$$

Тогда для определения скорости химической реакции мезорадикала азота с чистой перекисью водорода получается соотношение

$$\ell_0 = \lambda_0 \left(\frac{B}{A} - 0,40 \right) / 0,30. \quad /10/$$

Обработка методом наименьших квадратов экспериментальных данных, записанных в форме соотношения /8/, дала для параметров уравнения /10/ следующие значения

$A = 0,30 \pm 0,04$ и $B = 2,5 \pm 0,1$. Вид выравненной функции $Y([H_2 O_2])$ и экспериментальные точки приведены на рис. 1. Видно, что при данных значениях параметров выбранная функция хорошо ($\chi^2 = 8$) описывает экспериментальные данные. На рис. 2 приведена зависимость относительного коэффициента асимметрии электронов $\mu^- \rightarrow e^-$ распада от концентрации перекиси водорода. На этом же рисунке пунктирной линией показана зависимость относительного коэффициента асимметрии без учета химических реакций мезорадикала, образующегося в одном компоненте, с другим компонентом. Для такой системы

$$\frac{a}{a_c} = \left(\frac{a}{a_c} \right)_{H_2 O} (1-x) + \left(\frac{a}{a_c} \right)_{H_2 O_2} x. \quad /11/$$

Здесь $\left(\frac{a}{a_c} \right)_{H_2 O} = 0,415 \pm 0,015$ - относительный коэффициент асимметрии электронов $\mu^- \rightarrow e^-$ -распада, полученный в данном эксперименте для чистой воды, а $\left(\frac{a}{a_c} \right)_{H_2 O_2} =$

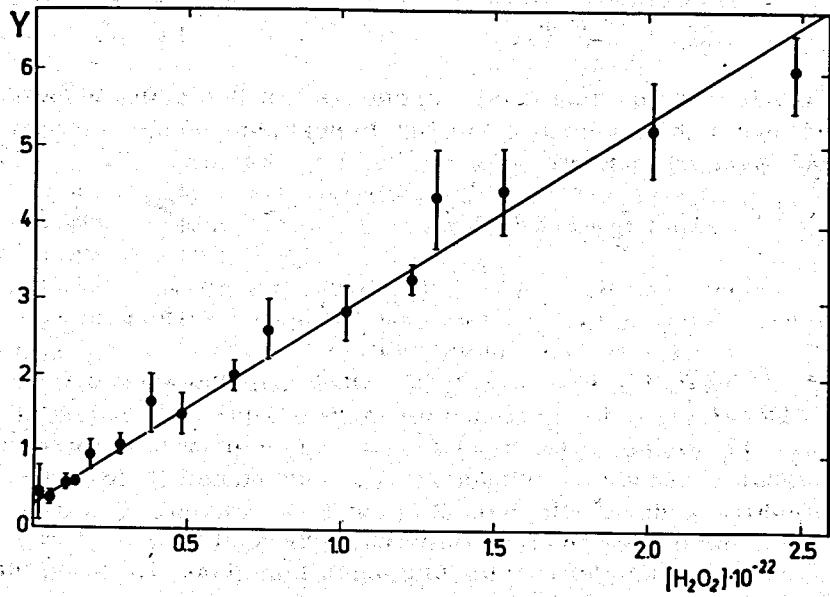


Рис. 1. Вид функции $Y([H_2O_2])$ и экспериментальные значения.

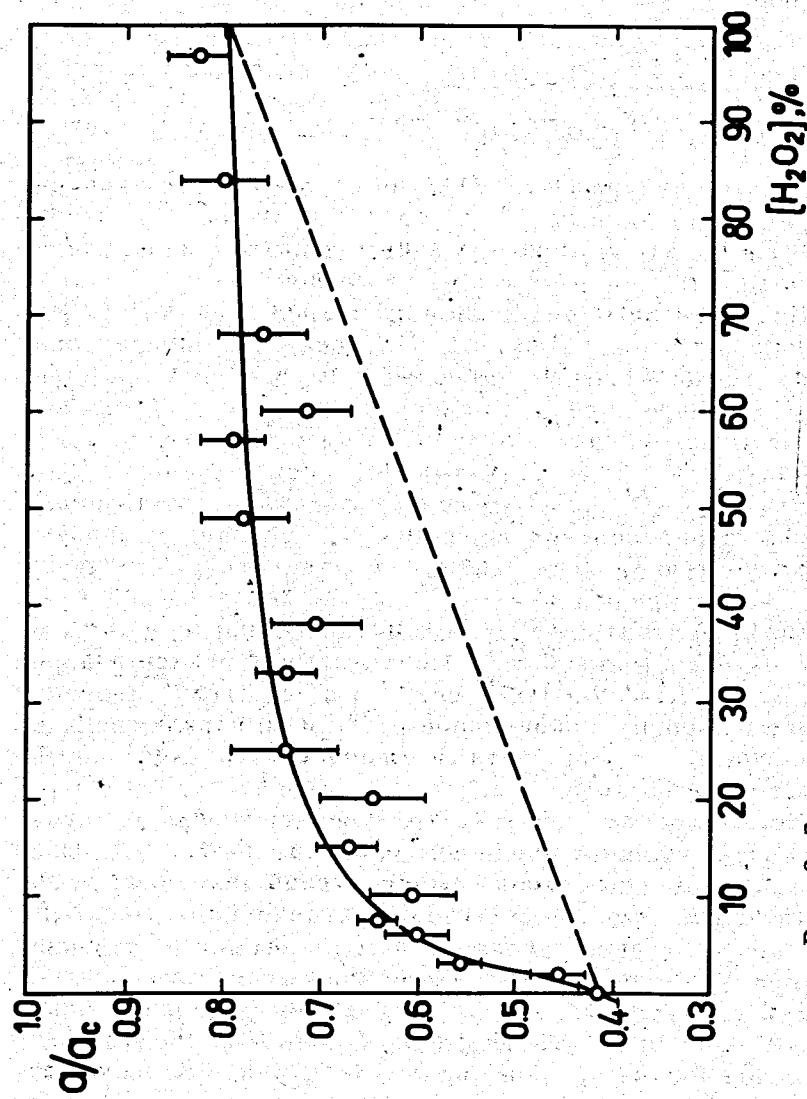


Рис. 2. Зависимость остаточной поляризации отрицательных мюонов от концентрации водного раствора перекиси водорода.

$\approx 0,8$ в чистой перекиси водорода. Предполагается, что захват мюонов молекулами H_2O и H_2O_2 осуществляется пропорционально электронным долям компонентов раствора

$$x = \frac{\bar{R}Z_{H_2O_2}}{\bar{Z}_{H_2O} + (\bar{Z}_{H_2O_2} - \bar{Z}_{H_2O})R} \quad /12/$$

Видно, что соотношение /11/ не согласуется с экспериментальными данными. Этот факт однозначно свидетельствует в пользу химических взаимодействий мезорадикала азота μN с окружающей его средой.

Из полученных значений параметров A и B среднего значения $\lambda_0 = /2,8 \pm 1,5/ \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-1}$, определенно по температурным зависимостям в воде и 7,5% /по весу/ растворе перекиси водорода /4/, можно определить скорость вступления в химическую реакцию мезорадикала азота μN с молекулами перекиси водорода: $\ell_0 = /6,9 \pm 5,0/ \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$. Следует отметить, что основная ошибка в определении величины ℓ_0 связана с большой погрешностью λ_0 . Так как ℓ_0 соответствует скорости реакции мезорадикала азота в чистой перекиси водорода, то можно получить значение константы скорости химической реакции мезоазота с молекулами перекиси водорода $K = /2,7 \pm 1,9/ \cdot 10^{-11} \text{ сек}^{-1} \text{ см}^3$; это значение точнее величины, приведенной в /2/, и по порядку величины совпадает с константами химических реакций, лимитируемых диффузией /7/.

Поскольку $\lambda_0 \sim [H_2O_2]$, то увеличение λ_0 в случае концентрированного водного раствора H_2O_2 должно привести к более слабой температурной зависимости деполяризации. Учитывая то обстоятельство, что в 7,5% /по весу/ водном растворе H_2O_2 вклад в величину λ_0 примерно поровну вносят реакции мезоазота μN с H_2O_2 и радикалами - продуктами радиолиза воды, при увеличении концентрации H_2O_2 до 97% следует ожидать увеличения λ_0 примерно в 5-10 раз. Это означает, что выход величины a/a_c на плато следует ожидать уже при температуре в $30^\circ \text{K} - 60^\circ \text{K}$, если принимать λ_0

пропорциональной первой степени температуры и пренебрегать энергией активации для реакций $\mu N + H_2O_2$.

Для проверки этого предположения была измерена асимметрия электронов распада в замороженной $\approx 80^\circ \text{K}$ / перекиси водорода 97% концентрации. Относительный коэффициент асимметрии при температуре $\approx 80^\circ \text{K}$ приведен в последней строке таблицы 1 и помечен звездочкой.

Отношение величин остаточной поляризации при комнатной $\approx 300^\circ \text{K}$ / и азотной $\approx 80^\circ \text{K}$ / температурах для 7,5% раствора перекиси водорода по данным /2/ равно $P_{300}/P_{80} = 1,85 \pm 0,15$, а для 97% раствора получается $P_{300}/P_{80} = 1,39 \pm 0,08$.

Наличие температурной зависимости остаточной поляризации в чистой перекиси водорода указывает на необходимость учета энергии активации E химических реакций мезорадикала азота μN молекулами перекиси водорода. В /4/ для перекиси водорода получено значение $E = 197 \pm 29$ кал. Добавление экспоненциального множителя в выражении для λ_0 при таком значении E приводит к уменьшению λ_0 /при уменьшении температуры от 300°K до температуры жидкого азота/ примерно в 5-6 раз по сравнению с примерно четырехкратным уменьшением λ_0 при учете только линейной зависимости от температуры, что и приводит к температурной зависимости.

При обработке температурных зависимостей деполяризации мюонов в углеводородах /9/ не принимался во внимание возможный скачок в величине a/a_c в точке фазового перехода. Нами был поставлен специальный эксперимент по поискам такого скачка в стироле.

Температура в объеме мишени контролировалась с помощью нескольких термодпар. Благодаря тому, что мишень находилась в контейнере из пенополистирола со стенками толщиной 25 мм, скорость изменения температуры была весьма малой. Для получения твердого стирола вблизи точки фазового перехода $\approx -31^\circ \text{C}$ / мишень сначала замораживалась до более низкой температуры, затем медленно нагревалась. Измерения на пучке проводились в то время, когда температура менялась в интервале

всего несколько градусов ниже точки фазового перехода.

Процедура измерений с жидким стиролом носила идентичный характер. В измерениях по очереди использовались две одинаковые мишени.

Для отношения коэффициентов асимметрии для жидкого и твердого стирола получено значение $\frac{a}{a_c} = 0,91 \pm 0,08$, свидетельствующее об отсутствии большого эффекта фазового скачка.

Исходя из объяснения^{/3/} того факта, что остаточная поляризация в мономерах больше, чем в полимерах тех же веществ^{/10/}, следовало бы ожидать менее резких температурных зависимостей деполяризации в полимерах по сравнению с низкомолекулярными соединениями. Действительно, если плотность радикалов вблизи мезоатома в полимерах понижена /вследствие миграции части энергии по цепям молекул/, то это приводит к перемещению температурной зависимости в область меньших λ_0 , удаленную от точки $\lambda_0 = \nu$ и характеризующуюся более пологой зависимостью a/a_c от λ_0 и, следовательно, от T ^{/4/}.

Проведенные нами измерения дают для отношения коэффициентов асимметрии при 300 и 80° К следующие значения. Для полимеров: $1,57 \pm 0,13$ для полибутилметакрилата и $1,33 \pm 0,31$ для полистирола, для мономеров: $3,6 \pm 0,8$ для стирола^{/9/} и $2,72 \pm 0,40$ для *n*-бутилового спирта.

Из сопоставления этих данных видно, что температурные зависимости в полимерах действительно более пологи.

Литература

1. В.С.Евсеев. Препринт ОИЯИ, Р14-4052, Дубна, 1968.
2. А.А.Джураев, В.С.Евсеев, Ю.В.Обухов, В.С.Роганов. ЖЭТФ, 62, 2210 /1972/.
3. А.А.Джураев, В.С.Евсеев. ЖЭТФ, 62, 1167 /1972/.
4. А.А.Джураев, В.С.Евсеев. Препринт ОИЯИ, Р14-7212, Дубна, 1973.
5. S.Goudsmit. Phys. Rev., 37, 663 (1931).
M.A.Heald, R.Beringer. Phys. Rev., 96, 645 (1954).

6. В.С.Евсеев, В.С.Роганов, В.А.Черногорова, Г.Г.Мясищева, Ю.В.Обухов. ЯФ, 8, 742 /1968/.
7. Е.Колдин. Быстрые реакции в растворе. Мир, М.1966.
8. А.А.Джураев, В.С.Евсеев, Г.Г.Мясищева, Ю.В.Обухов, В.С.Роганов. ЖЭТФ, 62, 1424 /1972/.
9. А.А.Джураев, В.С.Евсеев, Ю.В.Обухов, В.С.Роганов. ЯФ, 16, 114 /1972/.
10. А.А.Джураев, В.С.Евсеев, Ю.В.Обухов, В.С.Роганов, Н.И.Холодов. ЯФ, 16, 121 /1972/.

Рукопись поступила в издательский отдел
1 июня 1973 года.