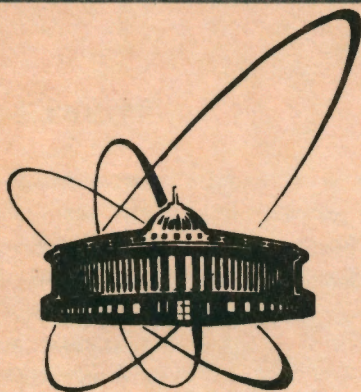


91-119



сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
Дубна

P14-91-119

И. А. Ютландов, В. Б. Бруданин, Я. Ваврыщук,
А. И. Иванов, А. К. Качалкин

ХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ
В МЕЗОРЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРАХ КИСЛОРОДА
И ХЛОРА

1991

1. ВВЕДЕНИЕ

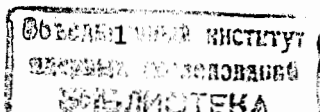
Химические эффекты в мезорентгеновском излучении, известные уже более двух десятилетий, проявляются при переходе мюонов между уровнями мезоатома, расположенными глубоко под электронной К-оболочкой. В то же время общеизвестно, что химические свойства элемента определяются внешними электронными оболочками. Для объединения этих, казалось бы, не связанных между собой фактов было сделано предположение о том, что структура мезорентгеновского спектра определяется, главным образом, начальным распределением захваченных мюонов по состояниям с различными значениями углового момента ℓ , которое существенно не изменяется в ходе процесса девозбуждения мезоатома, и скоростью перезаполнения электронной К-оболочки, истощенной в ходе процесса Оже^{1,2/}. Экспериментальный мезорентгеновский спектр фитируется расчетным спектром при заданном начальном распределении по ℓ : Как правило, это или статистическое, $P(\ell) \sim (2\ell + 1)$, или модифицированное статистическое, $P(\ell) \sim (2\ell + 1) \cdot \exp \alpha \ell$, распределение, где α — подгоночный параметр. Из сравнения расчетных и экспериментальных результатов делаются выводы об электронной структуре атомов и механизме захвата мюонов. При этом подчеркивается, что характер начального распределения по ℓ в большой степени определяется симметрией электронной оболочки (см., например,^{3, 4/}).

Есть и другой, более простой подход к интерпретации экспериментальных данных, которым мы и будем в дальнейшем пользоваться. Он основан на качественном анализе зависимости отношения интенсивностей мезорентгеновских линий K_{β}/K_{α} от химических характеристик вещества мишени. Но поскольку строгий количественный подход к анализу мезорентгеновских данных еще не разработан, полезно использовать оба метода анализа результатов.

Целью настоящей работы являлось изучение химических эффектов в мезорентгеновском излучении хлора и кислорода, входящих в различные химические соединения. В качестве мишеней были выбраны: NaCl, NaClO₃, NaClO₄, H₂O.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования были выполнены на мюонном пучке фазотрона ОИЯИ по общепринятой схеме. Пучок отрицательно заряженных мюонов под-



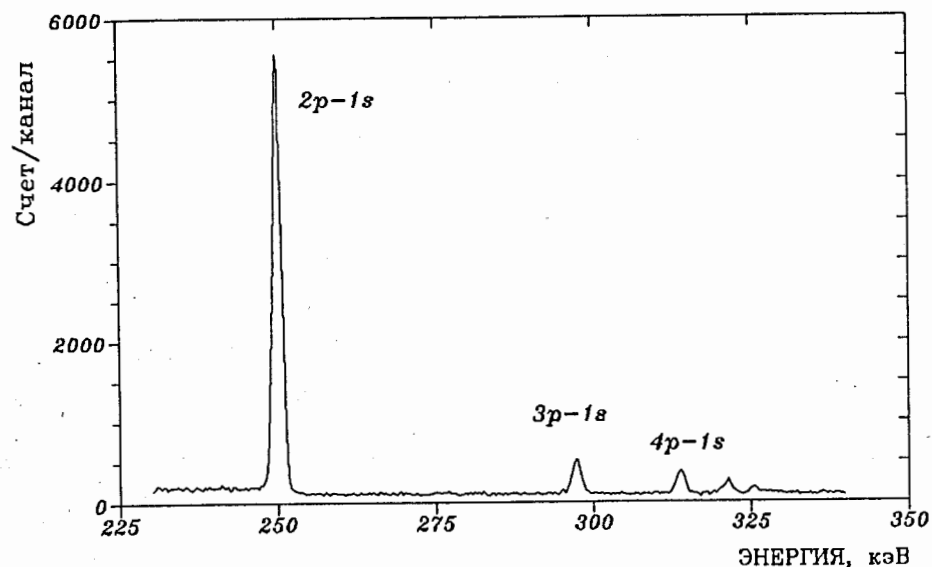


Рис.1. Мезорентгеновский спектр натрия в NaCl.

тормаживался углеродным замедлителем, телескоп из четырех сцинтилляционных счетчиков выделял остановку мюона в мишени. Ge(Li)-детектор в совпадении с сигналом остановки мюона ($C_1 C_2 C_3 \bar{C}_4$) регистрировал мезорентгеновские кванты. Типичное разрешающее время системы отбора событий составляло 18 нс.

Счетчик антисовпадений C_4 выполнен в виде стакана из сцинтиллирующей пластмассы на основе стирола. Внутренний диаметр стакана 70 мм, глубина 100 мм, толщина стенок 5 мм. Мишень располагалась внутри стакана под углом 45° к пучку мюонов и Ge(Li)-детектору с чувствительным объемом 40 см^3 . Спектрометрический тракт был собран на базе электронных блоков ORTEC. Его энергетическое разрешение составляло 2,9 кэВ на γ -линии ^{60}Co .

Мишени имели в плане форму эллипса. Толщина мишеней по пучку составляла от 1,5 до 2,5 г/см². Контейнер мишени имел дюралюминиевые стенки толщиной ~ 0,6 мм. Плоские поверхности контейнера представляли собой майларовую пленку толщиной 20 мкм.

Калибровка Ge(Li)-детектора по эффективности проводилась с помощью таких же, как и исследуемые, мишеней с равномерно распределенными по их объему радионуклидами ^{152}Eu и ^{133}Ba . Такой метод калибровки исключал необходимость введения поправок на геометрию и на самопоглощение.

Аппаратура, выполненная в стандарте КАМАК, работала на линии с персональным компьютером "Правец-16". На рис.1 представлен, в качестве иллюстрации, мезорентгеновский спектр натрия в NaCl.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений интенсивностей мезорентгеновских линий L- и K-серий хлора, K-серий натрия и кислорода в NaCl, NaClO₃, NaClO₄, а также K-серии кислорода в воде, представлены в табл.1-3.

3.1. Хлор

Прежде всего обращает на себя внимание слабая зависимость структуры мезорентгеновской K-серии хлора от его химической формы (табл.1). А между тем валентное состояние хлора в ряду NaCl, NaClO₃, NaClO₄ изменяется от -1 до +7. Можно попытаться объяснить это тем, что в NaCl и NaClO₄ ионы хлора, вследствие насыщения валентных возможностей, имеют как бы законченную электронную оболочку, подобную оболочкам благородных газов: Ar — в случае Cl⁻ и Ne — в случае ClO₄⁻. Для последних характерна, как уже отмечалось в работе^{/5/}, слабо возрастающая линейная зависимость отношения K_β/K_α от Z. В нашем случае абсолютные величины отношений K_β/K_α примерно вдвое больше, чем для газообразных Ne и Ar^{/5/}, и при переходе от ClO₄⁻ к Cl⁻ не увеличиваются, а уменьшаются. По всей вероятности это является следствием того, что в ClO₄⁻ участвуют в химической связи четыре пары электронов, а в Cl⁻ — только одна. А в соответствии с нашей гипотезой величина отношения K_β/K_α пропорциональна числу и степени делокализации электронов связи^{/6/}. Величина отношения K_β/K_α хлора в ClO₃⁻ не попадает на прямую, соединяющую точки для Cl⁻ и ClO₄⁻. Это естественно, так как хлор в ClO₃⁻ не имеет электронной структуры благородного газа — в его внешней оболочке присутствуют два электрона. В целом же величины отношений K_β/K_α для хлора в изученных соединениях хорошо укладываются в интервал значений, полученный для большого числа других хлоридов^{/7/}.

Гипотеза о зависимости K_β/K_α от числа и степени делокализации электронов связи нашла качественное подтверждение в большом экспериментальном материале. Если приложить эти рассуждения к L-серии мезорентгеновского излучения, то, по аналогии, можно думать, что явный рост отношения L_β/L_α при переходе от Cl⁻¹ к Cl⁺⁷ свидетельствует об увеличении числа d-электронов связи, т.е. о возрастании роли d-орбиталей в химической связи. А это, в свою очередь, может

Таблица 1. Интенсивности линий L- и K-мезорентгеновских серий хлора

Переход	NaCl	NaClO ₃	NaClO ₄
3d-2p	0,774 ± 0,013	0,716 ± 0,012	0,713 ± 0,013
4d-2p	0,127 ± 0,004	0,146 ± 0,005	0,153 ± 0,006
5d-2p	0,064 ± 0,003	0,079 ± 0,004	0,083 ± 0,004
6d-2p	0,034 ± 0,003	0,041 ± 0,004	0,051 ± 0,003
7d-2p		0,019 ± 0,003	
L _β /L _α	0,164 ± 0,005	0,204 ± 0,007	0,215 ± 0,008
L _γ /L _α	0,083 ± 0,004	0,110 ± 0,005	0,116 ± 0,005
L _δ /L _α	0,044 ± 0,004	0,057 ± 0,005	0,072 ± 0,004
L _ε /L _α		0,026 ± 0,004	
2p-1s	0,858 ± 0,018	0,805 ± 0,019	0,827 ± 0,021
3p-1s	0,064 ± 0,003	0,078 ± 0,003	0,076 ± 0,004
4p-1s	0,027 ± 0,002	0,034 ± 0,003	0,026 ± 0,002
5p-1s	0,031 ± 0,003	0,035 ± 0,003	0,033 ± 0,004
6p-1s	0,018 ± 0,003	0,026 ± 0,006	0,029 ± 0,005
7p-1s		0,022 ± 0,007	0,010 ± 0,005
K _β /K _α	0,075 ± 0,003	0,097 ± 0,004	0,091 ± 0,005
K _γ /K _α	0,031 ± 0,002	0,042 ± 0,003	0,032 ± 0,003
K _δ /K _α	0,036 ± 0,003	0,044 ± 0,004	0,039 ± 0,005
K _ε /K _α	0,021 ± 0,004	0,032 ± 0,007	0,034 ± 0,006
K _ξ /K _α		0,027 ± 0,009	0,012 ± 0,006

служить косвенным подтверждением предположения о том, что резкое изменение величины отношения K_{β}/K_{α} при переходе от 2-го к 3-му периоду таблицы Менделеева связано с появлением у элементов 3-го периода вакантных d-орбиталей, способных участвовать в химической связи^{17/}. Отметим здесь, что скачкообразное изменение отношений K_{β}/K_{α} происходит и при дальнейших переходах от периода к периоду, также сопровождающихся появлением новых вакантных орбиталей. Однако скачки эти с ростом номера периода, т.е. с усложнением системы, постепенно сглаживаются. Точно так же с ростом Z сглаживаются и все другие химические эффекты в мезорентгеновском излучении.

Предположение о роли вакантных орбиталей в формировании структуры мезорентгеновских спектров может оказаться полезным дополнением гипотезы об определяющем влиянии на спектр начального распре-

деления захваченных мюонов по состояниям с различными значениями ℓ и скорости перезаплатнения электронной K-оболочки, истощенной в ходе оже-процесса. Например, в соединении KF отношение K_{β}/K_{α} для фтора вдвое больше, чем для калия^{3, 4/}. В то же время оба мезорентгеновских спектра хорошо воспроизводятся расчетом при допущении статистического начального распределения захваченных мюонов по ℓ . Значит, структура спектра (в том числе отношение K_{β}/K_{α}) зависит не только от распределения по ℓ . Было бы вполне логично допустить в случае KF, что статистическое начальное распределение по ℓ отражает сферическую симметрию электронных оболочек ионов F^{-} и K^{+} , а уменьшение отношения K_{β}/K_{α} калия — наличие у него (в отличие от фтора) вакантных d- и f-орбиталей^{16/}.

3.2. Натрий

Мезорентгеновские спектры натрия в NaCl, NaClO₃ и NaClO₄ достаточно близки друг другу (см. табл.2), хотя и наблюдается при переходе от NaCl к NaClO₄ слабая тенденция к уменьшению интенсивности K_{α} и увеличению K_{β} . Это приводит к небольшому росту K_{β}/K_{α} , оставляя неизменными отношения интенсивностей высших членов K-серии.

Такая слабая зависимость структуры спектра натрия от состава соединения наблюдалась и ранее (см., например,^{8-18/}) и представляется вполне естественной, так как во всех исследованных соединениях натрия присутствует, главным образом, в виде иона Na^{+} . Сложнее понять, почему мезорентгеновский спектр металлического натрия, практически не отличается от спектра натрия, входящего в состав химического соединения^{18/}. Приходится предположить пока, что электроны проводимости в металлическом натрии играют роль анионов в гипотетическом соединении $Na^{+}e_{\text{пров}}$ и по своему поведению в процессе захвата мюонов отличаются от орбитальных электронов.

Отметим здесь, что для воспроизведения мезорентгеновского спектра иона Na^{+} , имеющего центрально-симметричную электронную оболочку, приходится (в отличие от случая F^{-} , Ne, Ar, K^{+}) прибегать к модифицированному статистическому начальному распределению захваченных мюонов по ℓ ($\alpha = +0,054$)^{3, 4/}. Авторы работы^{13/} объясняют это тем, что согласно^{19/} в этом случае в захвате мюонов участвуют только 2p-электроны натрия, имеющие энергию связи менее 60 эВ. Этот факт лишний раз доказывает, что симметрия электронной оболочки — не единственный фактор, определяющий распределение захваченных мюонов по ℓ (2p-электроны в натрии также центрально-симметричны). По-видимому, справедливо замечание авторов работы^{20/}, предостере-

Таблица 2. Интенсивности линий мезорентгеновской К-серии натрия

Переход	NaCl	NaClO ₃	NaClO ₄
2p-1s	0,819 ± 0,011	0,815 ± 0,011	0,804 ± 0,009
3p-1s	0,080 ± 0,003	0,088 ± 0,003	0,092 ± 0,002
4p-1s	0,055 ± 0,002	0,054 ± 0,003	0,054 ± 0,002
5p-1s	0,034 ± 0,004	0,033 ± 0,002	0,035 ± 0,004
6p-1s	0,012 ± 0,001	0,011 ± 0,004	0,014 ± 0,006
K _β /K _α	0,098 ± 0,003	0,108 ± 0,004	0,115 ± 0,003
K _γ /K _α	0,067 ± 0,002	0,066 ± 0,004	0,067 ± 0,003
K _δ /K _α	0,042 ± 0,005	0,040 ± 0,003	0,044 ± 0,005
K _ε /K _α	0,014 ± 0,002	0,013 ± 0,005	0,017 ± 0,007

гающее от переоценки роли каскадных расчетов в понимании механизма процесса образования и девозбуждения мезоатома.

3.3. Кислород

Мезорентгеновский спектр кислорода изучен нами в NaClO₃, NaClO₄ и H₂O. Результаты приведены в табл.3. Нетрудно видеть, что в NaClO₃ и NaClO₄ отношения интенсивностей K_β/K_α имеют величины, близкие к среднему значению для окислов, и неразличимы между собой^{/6/}, что вполне закономерно. В H₂O наблюдается заметный

Таблица 3. Интенсивности линий мезорентгеновской К-серии кислорода

Переход	NaClO ₃	NaClO ₄	H ₂ O
2p-1s	0,623 ± 0,008	0,619 ± 0,009	0,576 ± 0,007
3p-1s	0,182 ± 0,002	0,178 ± 0,002	0,179 ± 0,002
4p-1s	0,142 ± 0,004	0,146 ± 0,002	0,152 ± 0,002
5p-1s	0,053 ± 0,001	0,057 ± 0,004	0,071 ± 0,002
K _β /K _α	0,292 ± 0,004	0,287 ± 0,004	0,311 ± 0,005
K _γ /K _α	0,228 ± 0,006	0,235 ± 0,004	0,263 ± 0,004
K _δ /K _α	0,086 ± 0,002	0,092 ± 0,007	0,124 ± 0,004

рост относительных интенсивностей высших членов К-серии. По всей вероятности, он связан с присутствием в воде водорода. Впервые этот эффект был обнаружен в работе^{/21/}.

3.4. Вероятности атомного захвата

Из анализа мезорентгеновских спектров были определены отношения вероятностей атомного захвата (A) мюонов в исследованных соединениях: A(Na/Cl), A(Na/O), A(Cl/O). Результаты представлены в табл.4 и на рис.2, где для сравнения приведены также данные работы^{/9/}. Видно, что характер зависимости отношений вероятностей атомного захвата от валентного состояния атомов хлора близок в обоих наборах данных. Расхождение в абсолютных цифрах составляет 10-15%, что достаточно типично в подобных экспериментах.

Таблица 4. Отношения вероятностей атомного захвата

	A(Na/Cl)	A(Na/O)	A(Cl/O)
NaCl	0,886 ± 0,015		
NaClO ₃	0,828 ± 0,017	1,035 ± 0,013	1,251 ± 0,024
NaClO ₄	0,909 ± 0,018	0,876 ± 0,008	0,964 ± 0,019

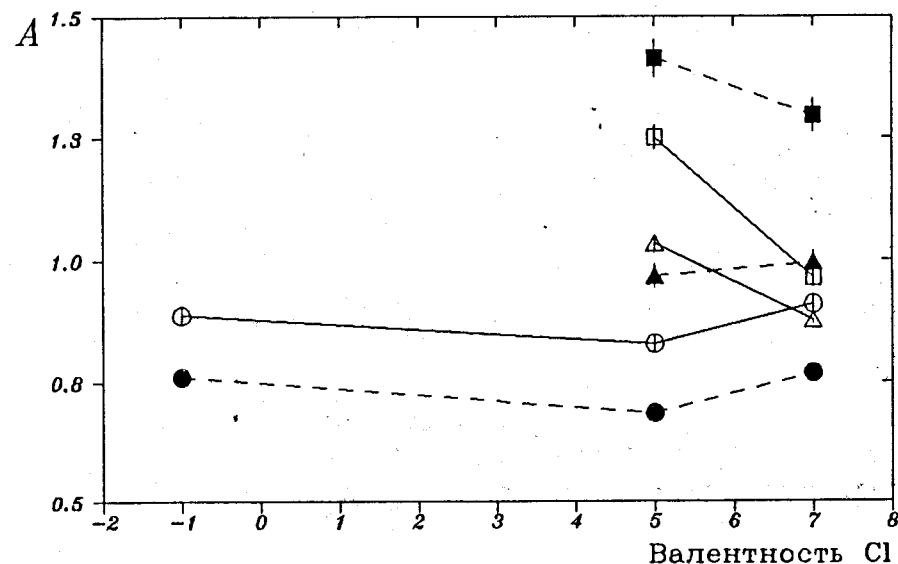


Рис.2. Отношения вероятностей атомного захвата мюонов: ○ — A(Na/Cl), Δ — A(Na/O), □ — A(Cl/O). ●, ▲, ■ — данные работы^{/9/}.

Обращает на себя внимание, что значение $A(\text{Na}/\text{Cl})$ для NaClO_3 (Cl^{+5}) не попадает на прямую, соединяющую соответствующие точки для $\text{NaCl}(\text{Cl}^{-1})$ и $\text{NaClO}_4(\text{Cl}^{+7})$. Подобное "выпадение" NaClO_3 уже наблюдалось при анализе величин отношения интенсивностей K_β/K_α (см. раздел 3.1). По-видимому, и причина "выпадения" одна: отличие электронной структуры иона Cl^{+5} от подобной благородным газам электронной структуры ионов Cl^{-1} и Cl^{+7} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Akylas V.R., Vogel P. — *Comp. Phys. Comm.*, 1978, v.15, p.291.
2. Huffner J. — *Z. Phys.*, 1966, v.195, p.365; computer program CASCADE, CERN, modified by T. Dubler, K. Kaeser and H. Schneuwly.
3. Jacot-Guillarmod R. et al. — *Phys. Rev. A.*, 1988, v.37, p.3795.
4. Jacot-Guillarmod R. — *Muon Catalyzed Fusion*, 1989, v.4, p.113.
5. Покровский В.Н., Ютландов И.А. — ОИЯИ, P14-84-568, Дубна, 1984.
6. Покровский В.Н., Ютландов И.А. — ХВЭ, 1983, в. XVII, с.160.
7. Ютландов И.А. — Сообщение ОИЯИ, P14-84-707, Дубна, 1984.
8. Kaeser K. et al. — *Helv. Phys. Acta*, 1979, v.52, p.304.
9. Piller G. — *Inaugural-dissertation*, N.881. Imprimerie Saint-Paul, Fribourg, 1985.
10. Orth C.J. et al. — *Phys. Rev. A*, 1982, v.25, p.876.
11. Daniel H. et al. — *Z. Phys. A*, 1981, v.300, p.253.
12. Naumann R.A. et al. — *Phys. Rev. A*, 1980, v.21, p.639.
13. Mausner L.F. et al. — *Phys. Rev. A*, 1977, v.15, p.479.
14. Knight J.D. et al. — *Phys. Rev. A*, 1976, v.13, p.43.
15. Daniel H. et al. — *Phys. Rev. Lett.*, 1986, v.56, p.448.
16. Von Egidy T. et al. — *Z. Phys. A.*, 1982, v.308, p.107.
17. Von Egidy T. et al. — *Phys. Rev. A*, 1981, v.23, p.427.
18. Naumann R.A., Daniel H. — *Z. Phys.*, 1979, v.291, p.33.
19. Schneuwly H., Pokrovsky V.N., Ponomarev L.I. — *Nucl. Phys.*, 1978, v.A312, p.419.
20. Kessler D. et al. — *Phys. Rev. Lett.*, 1967, v.18, p.1179.
21. Будяшов Ю.Г. и др. — ЯФ, 1967, т.5, с.599.

Рукопись поступила в издательский отдел
6 марта 1991 года.

Ютландов И.А. и др.

P14-91-119

Химические эффекты в мезорентгеновских спектрах
кислорода и хлора

Изучены мезорентгеновские L- и K-серии хлора, K-серии кислорода и натрия в NaCl , NaClO_3 , NaClO_4 и H_2O . Определены отношения вероятностей атомного захвата мюонов в них. Отмечается возможное увеличение роли вакантных d-орбиталей хлора в химической связи в ряду NaCl , NaClO_3 , NaClO_4 .

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1991

Перевод М.И.Потапова

Yutlandov I.A. et al.

P14-91-119

Chemical Effects in Muonic X-Ray Spectra of Oxygen
and Chlorine

The muonic X-ray L- and K-series of chlorine, K-series of oxygen and sodium in NaCl , NaClO_3 , NaClO_4 and H_2O have been studied. The probability ratios of atomic capture of muons in them have been determined. It is found that vacant d-orbits of chlorine are likely to have greater importance in the chemical bonds of the NaCl , NaClO_3 , NaClO_4 series.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1991