

объединенный  
институт  
ядерных  
исследований  
дубна

5147 / 2-81

19/x-81

P15-81-518

В.С.Евсеев, Т.Н.Мамедов, В.С.Роганов,  
М.В.Фронтасьева

ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МЮОНОВ  
В ОСНОВАНИЯХ И КИСЛОТАХ

Направлено в "Журнал физической химии"

1981

Полученные к настоящему времени экспериментальные данные по деполяризации отрицательных мюонов, останавливающихся в различного рода органических и неорганических соединениях<sup>1</sup>, не могут быть объяснены на основе теории деполяризации в мезоатомном каскаде для изолированного атома<sup>2</sup>. В работах<sup>3,4</sup> развита феноменологическая теория деполяризации для случая конденсированных сред, позволяющая качественно, а в ряде случаев количественно, интерпретировать измеренные величины остаточной поляризации мюонов  $P_{\mu}$  в предположении химических взаимодействий мю-мезоатомов со средой.

Данная работа предпринята с целью продолжения начатых нами ранее систематических исследований зависимости деполяризации отрицательных мюонов от свойств среды. Проведены измерения величины  $P_{\mu}$  на кислороде в основаниях и кислотах с общей формулой  $\sum_k O_m H_n$  элементов II-VI периодов. Часть результатов опубликована ранее без подробного обсуждения<sup>5/</sup>.

Эксперименты проводились на сепарированном пучке отрицательных мюонов с импульсом 150 МэВ/с мезонного канала<sup>6/</sup> синхроциклотрона ЛЯП ОИЯИ /с примесью остановок отрицательных пи-мезонов менее 0,2%/. Величина  $P_{\mu}$  измерялась методом прецессии спина мюона в слабом поперечном /к направлению спина/ магнитном поле<sup>7/</sup>. Аппаратура для определения  $P_{\mu}$  и методика обработки экспериментальных данных описаны в<sup>8/</sup>. В полученные на опыте значения коэффициентов асимметрии электронов  $\mu^+ - e^-$  распада  $^{11}A$  /пропорциональные величинам  $P_{\mu}$ / вносились поправки на энергетический порог регистрации электронов и неэквивалентность толщин мишеней; учитывался также фон электронов от распада мюонов, останавливающихся в сцинтилляционных счетчиках.

Электроны распада мюонов из 1S-состояния мезоатома кислорода мишеней выделялись по времени жизни  $\tau_{\mu}(Z)$ . Исключение составляли мишени  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  и  $HNO_3$ , где вклады C и N соответственно не отделены от вклада O, поскольку время жизни мюона в углероде и азоте близки к значению в кислороде. Однако доля мюонов, захвачившихся атомами C и N, значительно меньше, чем атомами кислорода, поскольку в этих молекулах на один атом углерода или азота приходится три атома кислорода.

Мишени изготавливались из реактивов с маркой ХЧ и ЧДА. Содержание основных компонент для большинства реактивов, согласно техническим данным, составляло не меньше 97% /специального ана-

Таблица

Формула соединения	Z	Относительная остаточная поляризация $a/a_c$	Степень ионности связи $\xi-(OH)$	Первый потенциал ионизации атома $\varepsilon / I_3 / (эВ)$
I	2	3	4	5
LiOH	3	0,21±0,02	0,89	5,39
B(OH) <sub>3</sub>	5	0,30±0,06	0,63	8,30
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	6	0,46±0,05	0,43	11,26
HNO <sub>3</sub>	7	0,74±0,10	0,22	14,54
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8	0,83±0,03 <sup>4/</sup>	0,06	13,61
NaOH	11	0,21±0,03	0,91	5,14
Mg(OH) <sub>2</sub>	12	0,30±0,03	0,86	7,64
Al(OH) <sub>3</sub>	13	0,31±0,05	0,79	5,98
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	14	0,48±0,06	0,70	8,15
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	15	0,50±0,05	0,59	10,55
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (300°K)	16	0,65±0,03	0,43	10,36
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (270°K)		0,65±0,03		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (77°K)		0,36±0,03		
HClO <sub>4</sub>	17	0,67±0,05	0,22	13,01
KOH	19	0,16±0,02	0,92	4,34
Ca(OH) <sub>2</sub>	20	0,14±0,07	0,89	6,11
H <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	22	0,35±0,05	0,79	6,83
H <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	23	0,49±0,04	0,76	6,74
Cr(OH) <sub>3</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	24	0,55±0,03	0,76	6,76
Co(OH) <sub>2</sub>	27	0,24±0,10	0,70	7,86
Co(OH) <sub>3</sub>	27	0,41±0,05	0,70	
Ni(OH) <sub>2</sub>	28	0,16±0,08	0,70	7,63
Ni(OH) <sub>3</sub>	28	0,28±0,06	0,70	
Cu(OH) <sub>2</sub>	29	0,57±0,04	0,67	7,72
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	34	0,29±0,09	0,47	9,75
H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	34	0,49±0,05	0,47	
Sr(OH) <sub>2</sub> ·8 H <sub>2</sub> O	38	0,14±0,03	0,89	5,69
Zr(OH) <sub>4</sub>	40	0,14±0,07	0,82	6,84
H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	42	0,33±0,06	0,70	7,13

Таблица /продолжение/

I	2	3	4	5
Cd(OH) <sub>2</sub>	48	0,58±0,07	0,74	8,99
H <sub>2</sub> TeO <sub>4</sub>	52	0,62±0,05	0,59	9,01
HJO <sub>3</sub>	53	0,66±0,04	0,43	10,44
H <sub>5</sub> JO <sub>6</sub>	53	0,70±0,06	0,43	
CeOH	55	0,20±0,05	0,93	3,89
Ba(OH) <sub>2</sub> ·8 H <sub>2</sub> O	56	0,19±0,05	0,91	5,81
H <sub>3</sub> TaO <sub>4</sub>	73	0,42±0,10	0,79	7,7
H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	74	0,36±0,06	0,74	7,98
TlOH	81	0,50±0,05	0,70	6,11
Pb(OH) <sub>2</sub>	82	0,70±0,09	0,70	7,42
Bi(OH) <sub>3</sub>	83	0,54±0,04	0,70	7,29

лиза химического состава мишени не производилось/. Ряд реактивов содержал некоторое количество воды. Например, концентрация реактивов HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, LiOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> составляла ≥70%, ≈80%, ≥80%, ≥85%, ~92%, ~92,5%, соответственно.

Полученные результаты по зависимости величины относительной остаточной поляризации  $a/a_c$  /  $a/a_c = P_\mu/P'_\mu$ ;  $a_c$ ,  $P'_\mu$  - значения  $a$ ,  $P_\mu$  для графитовой мишени/ от атомного номера элемента представлены в таблице и на рис.1. Абсолютные значения величины остаточной поляризации в графите измерено нами ранее <sup>3/</sup>  $P'_\mu = 0,194 \pm 0,011$ .

Из этих данных следует, что имеет место периодическая зависимость  $a/a_c$  от Z. Величина  $a/a_c$  линейно возрастает от начала каждого периода к его концу, и эта зависимость является общей для оснований и кислот / для переходных элементов IV периода эта зависимость выражена хуже/. Наклон прямых, проведенных через экспериментальные точки, уменьшается при переходе от второго к шестому периоду.

Объяснить отмеченные выше особенности можно на основе представлений <sup>3,4/</sup> о быстрых химических реакциях свободного мезоатома кислорода, имеющего электронную оболочку атомарного азота и обозначаемого далее символом  $\mu_N$  /мезоазот/. При этом будем полагать, что для каждого из соединений, представленных в таблице, время вступления мезоазота в химическую реакцию  $\tau_0$  при комнатной температуре существенно меньше времени деполяризации  $\tau_{св}$  за счет сверхтонкого взаимодействия магнитных моментов мюона и парамагнитной электронной оболочки свободного мезо-

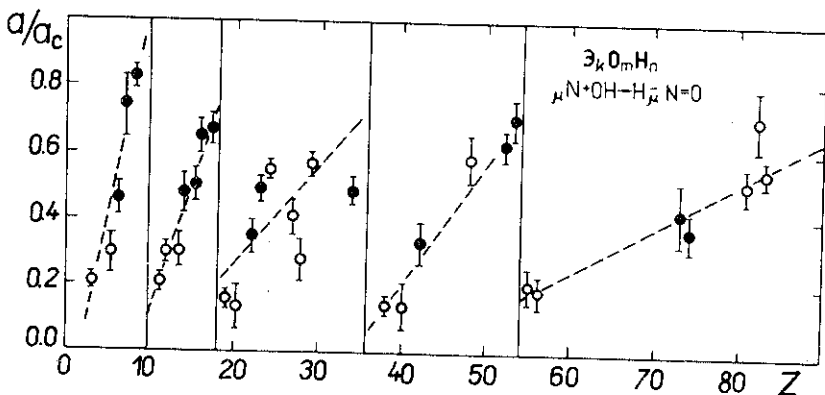


Рис.1. Зависимость относительной остаточной поляризации  $a/a_c$  от  $Z/\phi$  - кислоты,  $\phi$  - основания/; для Co, Ni и Se нанесены данные для соединений с высшей валентностью.

азота. Заметим, что если положить  $\tau_0 > \tau_{св}$ , то величина  $a/a_c$  не могла бы быть более 0,3.

Предположение  $\tau_0 < \tau_{св}$  /при  $T \geq 270$  K/ основывается на результатах обработки экспериментальных данных по температурной зависимости  $a/a_c$  для мезоазота в  $H_2O$  и  $H_2O_2$ /см.<sup>1,4/</sup>/: величина  $a/a_c$  возрастает с ростом температуры и выходит на плато при  $T \geq 270$  K. В этом случае на плато  $a/a_c \sim W_d / (W_d + W_p)$ , где  $W_d$  и  $W_p$  - вероятности образования диамагнитных и парамагнитных соединений, включающих мезоазот. Как хорошо известно<sup>9/</sup>, реакции атомарного азота имеют практически нулевую энергию активации. В опытах по деполяризации  $\mu^-$ -мезонов в  $H_2O_2$  также были получены для реакции  $\mu N + H_2O_2 \rightarrow H_\mu NO + OH$  значения энергии активации порядка 0,2 ккал/моль<sup>1,4/</sup>. Поэтому рост  $a/a_c$  с увеличением температуры при  $T < 270$  K обусловлен конкуренцией между деполяризацией за счет сверхтонкого взаимодействия магнитных моментов мюона и электронной оболочки свободного мезоатома и прекращением деполяризации при вступлении мезоатома в химическую реакцию с образованием диамагнитного продукта, содержащего мезоатом.

В настоящей работе температурная зависимость  $a/a_c$  в области 77-270 K и плато в области  $T \geq 270$  K найдены также и для  $H_2SO_4$  /см. таблицу/. Для других соединений температурная зависимость  $a/a_c$  не исследовалась.

В результате быстрой химической реакции свободного мезоазота с молекулой  $\mathcal{E}_k O_m H_n$  возможно образование как диамагнитных, так и парамагнитных соединений мезоатома. При отрыве группы OH

возможно /энергетически выгодно<sup>/10/</sup> / образование, например, диамагнитных молекул  $\text{H}-\mu\text{N}=0$ ,  $\text{H}-\mu\text{N}^+-0^-$ . При отрыве атома Н, возможно образование парамагнитных соединений  $\text{Э}-\text{O}-\mu\text{N}$ ,  $\text{Э}-\text{O}^--\mu\text{N}$ ,  $\mu\text{NH}$  и диамагнитного  $\text{Э}-\text{N}=0$ . Реакции, ведущие к образованию NO, энергетически невыгодны<sup>/10/</sup>. В принципе возможны также реакции присоединения с образованием парамагнитных соединений  $\text{Э}-\text{O}-\mu\text{N}-\text{H}$  или  $\text{Э}-\text{N}-\text{OH}$ .

Вероятность образования того или иного соединения зависит<sup>/11,12/</sup> в первом приближении от характера связей между атомами исследуемых соединений, определяемого свойствами электронной оболочки центрального атома Э. Объяснение периодического характера измеренной зависимости  $a/a_c$  от Z основывается на предположении, что при вступлении в реакцию мезоатома с отрывом группы OH образуются преимущественно диамагнитные соединения, а с отрывом Н - преимущественно парамагнитные, и, кроме того, на представлениях об изменении<sup>/11,12/</sup> характера связей Э-OH и Н с остальной частью молекулы при переходе от начала периода к его концу: связь Э-(OH) при этом становится более ковалентной, а связь О-Н - более ионной. Поскольку ионная связь является более сильной, следует ожидать, что при переходе от начала периода к его концу растет разность  $\Delta E = E_{\text{H}} - E_{\text{OH}}$  энергии связи Н и OH с остальной частью молекулы. Это приводит к росту относительной вероятности образования, например, такого диамагнитного соединения  $\mu\text{N}$ , как  $\text{H}-\mu\text{N}=0$  и, следовательно, к росту величины  $a/a_c$ .

Следует подчеркнуть, что интерпретация полученных нами результатов не зависит в первом приближении от того, реагирует  $\mu\text{N}$  с радикалами, образующимися в результате радиолитического распада среды вблизи места образования мезоатома<sup>/1/</sup>, или с неповрежденными молекулами  $\text{Э}_k\text{O}_m\text{H}_n$ , поскольку вероятность разрыва связей при радиолитическом расходе также зависит от их характера. Чем слабее связь Э-(OH), тем с большей вероятностью образуются свободные радикалы OH и тем более вероятным будет образование диамагнитного соединения  $\text{H}-\mu\text{N}=0$ ; чем сильнее связь Э-(OH), тем с большей вероятностью могут образоваться, например, радикалы  $\dot{\text{H}}$ , с которыми мезоатом может дать парамагнитное соединение  $\mu\text{NH}$ .

Объяснение полученных данных по  $a/a_c$  в гидроокисях не зависит также и от некоторой доли горячих реакций мезоазота, величина которой не противоречит наблюдаемым температурным зависимостям  $a/a_c$ <sup>/1/</sup>, поскольку вероятность "подхвата" OH или Н также будет обратно пропорциональной энергии их связи.

Экспериментальные данные по  $E_{\text{H}}$  и  $E_{\text{OH}}$  в кислотах и основаниях, к сожалению, весьма скудны<sup>/10/</sup> для того, чтобы проверить наличие корреляции между  $a/a_c$  и  $\Delta E$ . С физической точки зрения<sup>/11/</sup> изменение энергии связи Э-OH является следствием изменения разности значений первых потенциалов ионизации  $\Delta I = I_{\text{O}} - I_{\text{Э}}$

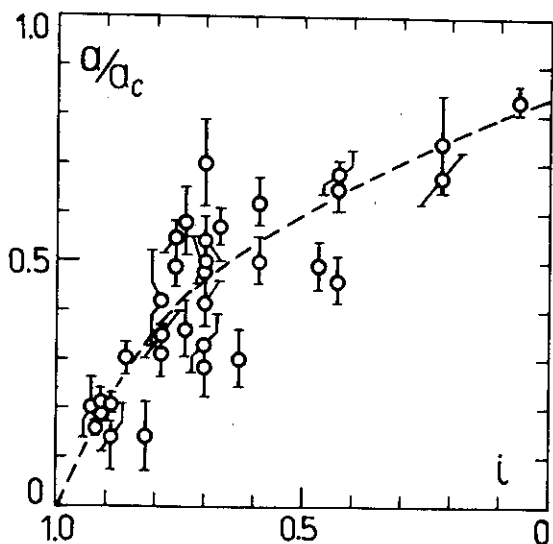


Рис.2. Зависимость  $a/a_c$  от степени ионности связи  $i$ .

атомов кислорода и элемента. Нам представляется вероятным поставить в причинную связь изменение от периода к периоду наклона прямых, проведенных через экспериментальные точки /см. рис.1/ с изменением значения энергии связи  $E_{э-0}$ , вызванным изменениями значения  $I_3/I_2$  приведены в пятом столбце таблицы/ центрального атома. Известно<sup>13/</sup>, что

при переходе от II к VI периоду амплитуда изменения  $I_3$  в пределах периода уменьшается.

Однако лучшей, с точки зрения интерпретации данных по  $a/a_c$ , характеристикой химической связи O—OH является степень ее ионности  $i$ . На рис.2 показана зависимость  $a/a_c$  от  $i$ /четвертый столбец таблицы/ для всех периодов. Значения  $i$  взяты по Полингу<sup>14/</sup>. Из рис.2 видно, что имеется плавная зависимость, удовлетворительно описывающая величину остаточной поляризации отрицательных мюонов в гидроокисях по всей таблице элементов.

Значения  $a/a_c$  для соединений некоторых переходных элементов IV периода заметно ниже соседних по  $i$ . Это обстоятельство может быть понятно, если допустить для соединений этих элементов наличие медленной /сравнимой с временем  $\tau_{\mu}(0)$  / релаксации спина мюона, наблюдавшейся нами ранее для ряда окислов переходных элементов и некоторых органических соединений<sup>15/</sup>. Тогда используемый нами в настоящей статье способ обработки временной зависимости регистрации электронов мю-распада, дающий усредненное по времени измерения значение величины остаточной поляризации, приводит к заниженным значениям  $a/a_c$ .

Этот аргумент, так же как и применение теоретических значений  $i$ , может быть использован и для объяснения некоторого разброса значений  $a/a_c$  относительно плавной зависимости от  $i$ . Поскольку такого масштаба изменения в величине  $a/a_c$  соответствуют времени релаксации нескольким мкс, а на основании статистики, набранной в настоящих измерениях, точное определение таких времен релаксации невозможно, в дальнейшем будут поставлены специальные эксперименты для определения времени релаксации спина мюона в некоторых гидроокисях.

Заметим также, что отмеченные нами в<sup>16/</sup> эффекты - возможная небольшая деполяризация в высоковозбужденных состояниях мезоатома для изоляторов, деполяризация при завершении каскада вследствие задержки в мезоатоме заполнения электронами дырки в К-оболочке и др., вряд ли могут быть причиной периодического характера зависимости  $a/a_c$  от  $Z$ .

В предыдущих рассуждениях не принималось во внимание наличие определенного количества воды в некоторых реактивах, в том числе в кристаллогидратах. Наличие большого количества кристаллизационной воды /например, в случае  $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$  или  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ / не нарушает линейной зависимости  $a/a_c$  от  $Z$  для гидроксидов внутри соответствующих периодов /рис.1/ и зависимости  $a/a_c$  от  $i$  /рис.2/. Если эти соединения рассматривать как гомогенные смеси  $Sr(OH)_2$  или  $Ba(OH)_2$  с  $8H_2O$ , то следовало бы ожидать значения  $a/a_c$  близкими к  $a/a_c$  для воды, равными  $0,40 \pm 0,02$ <sup>3,4/</sup>. Однако  $a/a_c$  для этих соединений, по крайней мере, вдвое меньше, чем для воды. Эти результаты для кристаллогидратов не противоречат представлениям<sup>17/</sup> о возможной "диссоциации" молекул воды и потере ими индивидуальности в соединениях, с преимущественно ионным характером связей. То есть водные Н,ОН в кристаллогидратах в отношении их взаимодействия /в данном случае с  $^{14}N$ / могут вести себя как соответствующие группы, входящие в состав молекул гидроксидов.

По-видимому, аналогичная ситуация имеет место и в других исследованных нами гидроксидах, содержащих некоторое количество воды. Однако более подробный анализ роли гидратированной воды при взаимодействиях мезоатома в кристаллогидратах требует проведения дополнительных измерений, как, например, измерения зависимости  $a/a_c$  от количества гидратированной воды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Евсеев В.С. Материалы IX зимней школы ЛИЯФ. Л., 1974, ч.3, с.367; Evseev V.S. In: Muon Physics. Acad.Press, New York, 1975, v.III, p.235.
2. Shmushkevich J.M. Nucl.Phys., 1959, 11, p.419; Джрбашян В.А. ЖЭТФ, 1959, 36, с.277.
3. Евсеев В.С. и др. ОИЯИ, Р14-4052, Дубна, 1968; Джураев А.А. и др. ЖЭТФ, 1972, 62, с.1167, 1424, 2210; ЯФ, 1972, 16, с.114.
4. Джураев А.А. и др. ОИЯИ, Р14-7213, Дубна, 1973.
5. Goldansky V.I. et al. Abstract Cont. Papers, VI Int.Conf. NEPS NS, Santa-Fe, 1975, p.158.
6. Варламов В.Г. и др. ОИЯИ, 1-4084, Дубна, 1968.



7. Garvin R.L. et al. Phys.Rev., 1957, 105, p.1415.
8. Бабаев А.И. и др. ЖЭТФ, 1966, 50, с.877.
9. Фомин О.К. Успехи химии, 1967, 36, с.1701.
10. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. "Наука", М., 1974.
11. Химия. Под ред. Г.Сиборга. "Мир", М., 1971, гл.16 и 20.
12. Слейбо У., Персонс Т. Общая химия. "Мир", М., 1979, гл.6 и 18.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. "Химия", М., 1965.
14. Pauling L.C. The Nature of the Chemical Bonds and the Structure of Molecules and Crystals. Cornell Univ.Press, Ithaca, N.Y., 2-nd ed., 1960.
15. Евсеев В.С. и др. Письма в ЖЭТФ, 1978, 27, с.249; Баландин М.П. и др. ХВЭ, 1980, 14, с.71; ОИЯИ, Р1-80-380, Дубна, 1980.
16. Евсеев В.С. и др. Препринт ИАЭ, 3242/2, М., 1980.
17. Макатун В.Г., Щеглов Л.Н. Успехи химии, 1972, 61, с.1937.

Рукопись поступила в издательский отдел  
29 июля 1981 года.