

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



С346.36

E-25

530/1-77

P6 - 10170

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

ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МЮОНОВ
В СМЕСИ БЕНЗОЛА
И ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА

1976

Р6 - 10170

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

ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МЮОНОВ
В СМЕСИ БЕНЗОЛА
И ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА

Направлено в ЖЭТФ

**Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА**

* Саратовский государственный университет.

Евсеев В.С. и др.

P6 - 10170

Деполаризация отрицательных мюонов в смеси бензола
и четыреххлористого углерода

Методом прецессии спина поляризованных μ^- -мезонов в слабых магнитных полях измерены коэффициенты асимметрии электронов распада $\mu^- \rightarrow e^-$ в растворах четыреххлористого углерода в бензоле различной концентрации при комнатной температуре. Определено значение константы скорости реакции мезобора с молекулой четыреххлористого углерода, которое не противоречит данным для реакций, лимитируемых диффузией.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований
Дубна 1976

Evseev V.S. et al.

P6 - 10170

Negative Muon Depolarization in Benzene
and Carbon Tetrachloride Mixtures

The values of the residual polarization of μ^- -mesons in C_6H_6 and CCl_4 mixtures at different component concentrations have been measured by the muon spin precession method in the weak transverse field. The residual polarization is explained under the assumption of the chemical reactions of the carbon mesic atom with the formation of diamagnetic compounds.

The rate constant of the carbon mesic atom reaction with the CCl_4 molecule has been obtained which coincides with that of the chemical reactions limited by diffusion.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research
Dubna 1976

В работах ^{1-3/} развита феноменологическая теория деполаризации отрицательных мюонов в конденсированных средах на основе представлений о физико-химических взаимодействиях мезоатома с окружающей средой. Настоящая работа является продолжением систематического изучения параметров этих взаимодействий. Использование метода конкурирующих акцепторов /см. работу ^{3/} / дает уникальную возможность определения абсолютных констант скоростей химических реакций мезоатома, являющегося химическим аналогом обычного атома с порядковым номером на единицу меньше, чем у атома, из которого мезоатом образуется. Будем исходить из предположения, что в углеродосодержащих соединениях при атомном захвате μ^- -мезона углеродом образуется свободный мезоатом с числом электронов в его электронной оболочке, равным пяти. Такой мезоатом является химическим аналогом нейтрального атома бора /обозначен нами символом μB / и называется мезобором.

Для оценки того, насколько взаимодействия мезобора аналогичны взаимодействиям атомарного бора, следует учесть изменение основных факторов, влияющих на кинетику химических реакций при переходе от мезоатома к атому. В соответствии с выражением для константы скорости химических реакций можно написать отношение констант взаимодействия с акцептором для мезоатома и аналогичного ему атома в виде:

$$\frac{K(\mu z + A_c)}{K(z + A_c)} = \left(\frac{r_{\mu z} + r_{A_c}}{r_z + r_{A_c}} \right)^2 \left(\frac{m_{(z+A_c)}}{m_{(\mu z+A_c)}} \right)^{1/2} \quad /1/$$

где $r_{\mu z}$ - радиус атома мезобора; r_{A_c} - радиус атома акцептора; r_z - радиус атома бора; $m_{(z+A_c)}$ - приведенная масса атомов бора и акцептора; $m_{(\mu z+A_c)}$ - приве-

денная масса атомов мезобора и акцептора. $r_{\mu z} = r_z$ с высокой точностью, поскольку поправки на конечные размеры ядра /за верхний предел размера ядра мезоатома углерода /мезобора/ можно принять величину, равную радиусу орбиты мезона в основном состоянии $r_{\mu} = 4.10^{-12}$ см /чрезвычайно малы для малых Z /. Второй сомножитель в случае рассматриваемой реакции $\mu + \text{CCl}_4$ учитывает введение поправки на изотопический эффект, поскольку с помощью мезоатома углерода изучаются реакции изотопа ^{12}B , а не естественного бора.

Цель настоящей работы состояла в оценке величины абсолютной константы скорости реакции атома бора, химический аналог которого - мезобор - образуется при посадке μ^- -мезона на атом углерода в гомогенной смеси бензола и четыреххлористого углерода. Это необходимо для проверки основных представлений о поведении мезобора в конденсированных средах. Для мезозота такого рода исследования уже выполнены^{/2,3/}.

Измерения проводились на мезонном канале синхротрона ЛЯП ОИЯИ^{/5/} методом прецессии свободного спина поляризованных отрицательных мюонов в слабых поперечных магнитных полях. Экспериментальная установка и методика измерений описаны в^{/6/}.

В качестве мишеней использовались бензол, четыреххлористый углерод /марка "чда"/ и растворы различных концентраций четыреххлористого углерода в бензоле. Для контроля поляризации пучка мюонов проводились измерения асимметрии распада электронов из графитовой мишени. В экспериментах использовались мишени, вес которых изменялся в пределах 5 ± 10 г/см². Площади всех мишеней были одинаковы /12x12 см²/, а диаметр пучка μ^- -мезонов составлял ~8 см. Для учета различия энергетических спектров электронов распада, выходящих из мишеней /вследствие разницы в эффективных толщинах/, в экспериментально полученное значение коэффициента асимметрии вводилась поправка^{/6/} на неэквивалентность толщин мишеней. Вычисление эффективных толщин многокомпонентных веществ осуществлялось на основе тормозной способности элементов^{/7/} /тормозная способность углерода принята за единицу/.

Нами были проведены контрольные эксперименты по исследованию зависимости вклада электронов распада, вылетающих из счетчика, от эффективной толщины мишени из вещества с большим Z с целью выделения вкладов остановок мюонов в углероде сцинтиллятора по времени жизни. При толщине мишени $4,25$ г/см² в единицах графитового эквивалента поправка в значение коэффициента асимметрии "а" на вклад электронов распада, вылетающих из счетчика, составляла ~10% для чистого CCl_4 /захват мюона атомом углерода в CCl_4 составляет ~11%/ и 2% для бензола.

Результаты измерений с учетом всех поправок представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что добавление

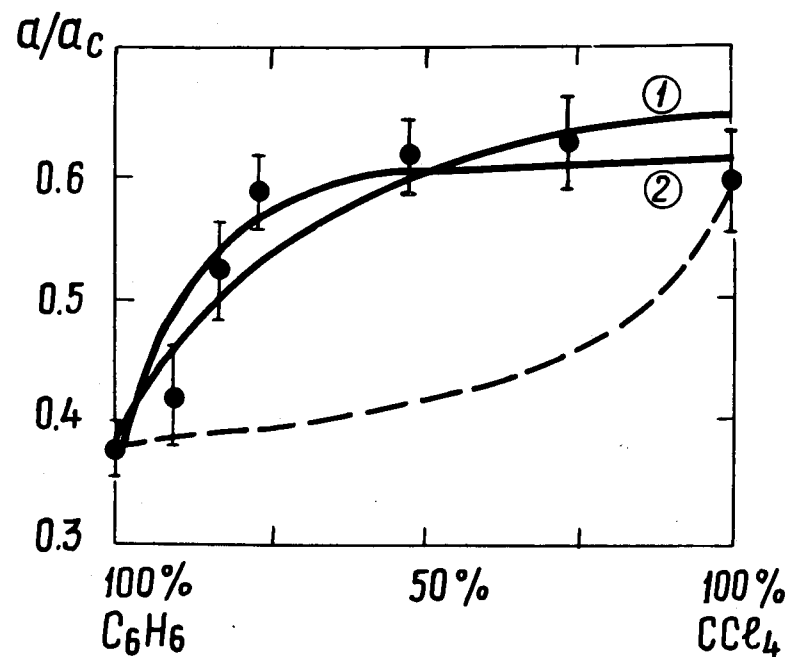


Рис. 1. Зависимость остаточной поляризации отрицательных мюонов от концентрации четыреххлористого углерода в бензоле. Кривые 1 и 2 соответствуют двум крайним значениям $\lambda_{01} / \lambda_{02}$. Пунктирная кривая рассчитана в предположении, что мезобор не вступает в химические реакции; при этом учтена доля мюонов, захваченных атомами углерода в молекуле CCl_4 .

CCl_4 к бензолу приводит к увеличению значений a/a_c . a/a_c - коэффициент асимметрии в графите/ уже при концентрации CCl_4 порядка 10 молярных процентов. При более высоких концентрациях CCl_4 рост a/a_c прекращается. Пунктирной кривой на рис. 1 показана концентрационная зависимость a/a_c в том случае, если бы химическое взаимодействие $\mu^{\text{В}}$ с CCl_4 или продуктами его радиолиза^{/2/} отсутствовало. Для получения этой зависимости мы использовали экспериментальные данные по атомному захвату мюонов в CCl_4 /см. стр. 5/ и "Z-закон" для определения вероятности локализации мюона на C_6H_6 или CCl_4 в растворе.

Для объяснения экспериментальных данных необходимо знать состояние электронной оболочки мезоатома к моменту его вступления в реакцию. Более быстрый по сравнению с рассчитанным в предположении отсутствия химических реакций /см. рис. 1/ рост a/a_c с концентрацией CCl_4 в растворе бензола позволяет считать, что электронная оболочка мезоатомов к моменту его вступления в химическую реакцию в основном парамагнитна /см. также^{/8/} /, и магнитный момент мюона испытывает сверхтонкое взаимодействие с магнитным моментом оболочки. Заметная асимметрия электронов $\mu^- \rightarrow e^-$ - распада на частоте свободного спина мюона может наблюдаться лишь при условии, что электронная оболочка образовавшегося мезоатома достаточно быстро становится диамагнитной. Эта ситуация аналогична той, которая имеет место при остановке μ^+ -мезонов в веществе и образовании атомарного мюония^{/9/}. В обоих случаях в качестве причины быстрой компенсации парамагнетизма мезоатома или мюония рассматриваются их различные взаимодействия со средой, главным образом, быстрые химические реакции.

Полученная нами зависимость a/a_c от концентрации CCl_4 означает, что CCl_4 или продукты его радиолиза^{/2/} вблизи места образования мезоатома являются эффективными акцепторами $\mu^{\text{В}}$. Для того чтобы решить вопрос о природе акцептора, необходимо учесть данные по радиационному выходу радикалов G_R в смеси $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CCl}_4$. Известно^{/10/}, что величина G_R в исследуемой

смеси уже при концентрации $\text{CCl}_4 \sim 7 \cdot 10^{-3}$ молярных процентов равна выходу радикалов для чистого CCl_4 . Такой результат является следствием быстрой межмолекулярной передачи энергии от возбужденных молекул C_6H_6 молекулам CCl_4 с образованием характерных для CCl_4 радикалов. Эти данные показывают, что наблюдавшаяся нами зависимость a/a_c от концентрации CCl_4 не может быть объяснена динамикой образования радикалов, поскольку во всем исследованном нами интервале концентраций CCl_4 концентрация радикалов постоянна.

Следовательно, акцептором $\mu^{\text{В}}$ может быть только молекула CCl_4 . При этом может образоваться диамагнитное соединение, напр., $\mu^{\text{В}}\text{Cl}_3$ /теплота реакции ~ 107 ккал/моль^{/11/}, или парамагнитное, - напр., $\mu^{\text{В}}\text{Cl}$ /теплота реакции ~ 60 ккал/моль^{/11/}.

Специфика химических реакций мезоатомов при существующих интенсивностях мезонных пучков такова, что количество мезоатомов в объеме исследуемого вещества можно считать постоянным во времени, т.е. выполняется условие равенства скоростей появления и убыли промежуточных продуктов. Это позволяет применять для расчета скоростей реакций принцип стационарных состояний.

Как было показано в работе^{/3/}, остаточная поляризация в смесях в зависимости от концентрации растворимого вещества может быть в некотором приближении представлена следующим образом:

$$\frac{a}{a_c} = \frac{a_0 \lambda_2}{a_c \lambda_{o2}} \cdot \frac{c + (\lambda_1/\lambda_2 - b)[\text{CCl}_4]}{c + (\lambda_1/\lambda_2 - b)[\text{CCl}_4]}, \quad /2/$$

где a и a_c - измеряемые коэффициенты асимметрии для смеси $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$ и графита, соответственно; λ_{o1} , λ_{o2} - скорости вступления мезоатомов в химическую реакцию в чистом четыреххлористом углероде и бензоле / λ_1 , λ_2 - то же для реакции образования только диамагнитных продуктов/, $[\text{CCl}_4]$ - концентрация молекул CCl_4 в 1 см^{-3} , $c = N_A/M_1$, $b = d_2 M_1/d_2 M_2$; N_A - число Авогадро, d_1, M_1 и d_2, M_2 - плотность /г/см³ и молекулярный вес для CCl_4 и C_6H_6 , соответственно.

Уравнение /2/ можно свести к выражению вида:

$$Y = A + B [CCl_4],$$

/3/

где

$$Y = [CCl_4] / \left(\frac{a}{a_c} - \frac{a [CCl_4]_0}{a_c} \right)$$

$$A = \left(\frac{a_0 \lambda_2}{a_c \lambda_{02}} \right)^{-1} \frac{c}{\lambda_1 / \lambda_2 - \lambda_{01} / \lambda_{02}}$$

$$B = \left(\frac{a_0 \lambda_2}{a_c \lambda_{02}} \right)^{-1} \frac{\lambda_{01} / \lambda_{02} - b}{\lambda_1 / \lambda_2 - \lambda_{01} / \lambda_{02}}$$

Из выражения для А и В следует, что

$$\lambda_{01} / \lambda_{02} = c \cdot \frac{B}{A} + b. \quad /4/$$

Обработка данных методом наименьших квадратов по формуле /3/ дает значения параметров $A = 0,27 \pm 0,12$ и $B = 3,8 \pm 0,5$. Из формулы /4/ можно получить информацию только о величине отношения скоростей реакции μB в CCl_4 и C_6H_6 : $\lambda_{01} / \lambda_{02} = 6,6 \pm 3,0$.

Используя ранее определенное значение $\lambda_{02} = 0,27 \pm 0,07 \cdot 10^{10} c^{-1}$ константы скорости химических реакций мезобора с бензолом /12/, получим величину абсолютной константы скорости реакции мезобора в четыреххлористом углероде.

$$K = \lambda_{01} / N_1 = 2,9 \pm 1,5 \cdot 10^{-12} cm^3 c^{-1},$$

где N_1 - количество молекул в $1 cm^3$ в чистом четыреххлористом углероде. Эта величина не противоречит значениям констант химических реакций, лимитируемых диффузией /13/.

Отметим, что приведенные значения λ_{02} и полученное нами λ_{01} , равное $1,8 \pm 0,9 \cdot 10^{10} c^{-1}$, соответствуют

скоростям вступления μB^{12} в химическую реакцию в бензоле и четыреххлористом углероде. Из формулы /1/ следует, что значение скорости вступления в химическую реакцию естественного бора из-за фактора $[m_{(z+A_c)} / m_{(\mu z+A_c)}]^{1/2}$ отличается примерно на 5% от значений для мезобора, если в качестве акцептора выступает бензол или четыреххлористый углерод.

При описании экспериментальных данных методом наименьших квадратов по формуле /2/ можно получить информацию о трех отношениях: $a_0 \lambda_2 / a_c \lambda_{02}$, λ_1 / λ_2 и $\lambda_{01} / \lambda_{02}$. При изменении значения ($\lambda_{01} / \lambda_{02}$) в пределах приведенной ошибки $6,6 \pm 3,0 / (a_0 \lambda_2 / a_c \lambda_{02})$ и (λ_1 / λ_2) меняются соответственно от $0,37 \pm 0,02$ до $0,39 \pm 0,02$ и от $10,5 \pm 0,7$ до $4,7 \pm 0,3$. На рис. 1 приведены две кривые, соответствующие двум крайним значениям приведенных трех отношений. Отношение ($a_0 \lambda_2 / a_c \lambda_{02}$) представляет интерес с точки зрения определения скорости вступления мезобора в реакцию с образованием диамагнитного продукта. Входящие в это отношение величины a_c и λ_{02} известны. Величина a_0 может быть определена при измерении остаточной поляризации в продольных магнитных полях и тогда станет доступным определение как λ_2 , так и λ_1 непосредственно из отношения λ_1 / λ_2 и, следовательно, получение более детальной информации о химических реакциях μB .

В заключение отметим основные результаты работы. Показано, что измеренные величины остаточной поляризации отрицательных мюонов в смеси бензола с четыреххлористым углеродом могут быть объяснены, если допустить вступление мезоатома углерода /мезобора/ в химические реакции с образованием диамагнитных соединений. Получено значение константы скорости вступления атома бора в химическую реакцию с молекулами четыреххлористого углерода, и обсуждается возможность определения скорости этой реакции с образованием только диамагнитных продуктов.

Литература

1. В.С.Евсеев. Препринт ОИЯИ, Р14-4052, Дубна, 1968.
2. А.А.Джураев, В.С.Евсеев. ЖЭТФ, 62, 1166 /1972/.
3. А.А.Джураев, В.С.Евсеев, Ю.В.Обухов, В.С.Роганов. ЖЭТФ, 66, 433 /1974/.
4. А.О.Вайсенберг. "Мю-мезон", М., Наука, 1964.
5. В.Г.Варламов, Ю.М.Гришин, А.В.Демьянов, Б.А.Долгошеин, В.С.Роганов. Препринт ОИЯИ, 1-4084, Дубна, 1968.
6. А.И.Бабаев, М.Я.Балац, Г.Г.Мясищева, Ю.В.Обухов, В.С.Роганов, В.Г.Фирсов. ЖЭТФ, 50, 877 /1966/.
7. *Studies in Penetration of Charged Particles in Matter*, NSSR, 39, 1964.
8. V.S.Euseev. *Muon Physics*, vol. III, p. 235, Acad. Press (1975).
9. В.Г.Фирсов, В.М.Бяков. ЖЭТФ, 47, 1074 /1964/.
10. А.Т.Корицкий, В.Н.Шамшев, Н.Л.Бубен. ДАН СССР, 142, №1, 120 /1962/; М.Мага, Н.Лера, Ж.Рожен. Журнал Всесоюзного хим. общества им. Менделеева, т. 21, вып. 2, 233 /1966/; J.Kleinet, G.Laustriat. *Chem.Phys.*, 67, 310 (1970), Z.Schweiner, I.Santar and J.Bednar. *Int. J. Radiat.Phys. Chem.*, v. 3, 187 (1971).
11. Энергия разрыва хим. связи. Потенциал ионизации и сродство к электрону. Справочник. М., АН СССР, 1974.
12. А.А.Джураев, В.С.Евсеев, Ю.В.Обухов, В.С.Роганов. ЯФ, 16, 114 /1972/.
13. Е.Колдин. Быстрые реакции в растворе. М., Мир, 1966.

Рукопись поступила в издательский отдел
14 октября 1976 года.