

6822

Э № 4 - 3 ЛЛ

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.



P6 - 6822

А.А.Джураев, В.С.Евсеев, Ю.В.Обухов,
В.С.Роганов, М.В.Фронтасьева, Н.И.Холодов

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

ЗАВИСИМОСТЬ
АСИММЕТРИИ ЭЛЕКТРОНОВ РАСПАДА
ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МЮОНОВ
ОТ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЦЕПИ СПИРТОВ
И ХЛОРАЛКИЛОВ

1972

Р6 - 6822

А.А.Джураев, В.С.Евсеев, Ю.В.Обухов,
В.С.Роганов, М.В.Фронтасьева, Н.И.Холодов

ЗАВИСИМОСТЬ
АСИММЕТРИИ ЭЛЕКТРОНОВ РАСПАДА
ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МЮОНОВ
ОТ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЦЕПИ СПИРТОВ
И ХЛОРАЛКИЛОВ

Направлено в ЖЭТО

Summary

Relative (relative to graphite) values of the asymmetry coefficients a/a_c in the angular electron distribution from stopped muon $\mu^- \rightarrow e^-$ -decay in aliphatic alcohols $C_n H_{2n+1} OH$ and in chlorine-substituted paraffins $C_n H_{2n+1} Cl$ with different number of carbon atoms in the chain are obtained in the weak transverse magnetic field by the muon spin precision method. With the increasing n_c the values a/a_c pass the maximum and tend to the limit determined by asymmetry coefficient values for paraffin and polyethylene. The obtained dependence is interpreted basing on the representations about chemical interactions of mesic atoms, leading to the production of diamagnetic compounds, and the representations about energy migration in the carbon atom chain.

Ранее методом прецессии свободного спина мюона в слабом поперечном магнитном поле нами была обнаружена^{/1-3/} зависимость степени деполяризации μ^- -мезонов при их остановке в различных средах от параметров этих сред /температуры, молекулярного веса, химической структуры, концентрации примесей и т.д./. Эти факты не могут быть объяснены на основе теории каскадной деполяризации, развитой для случая изолированного мезоатома^{/4/} и без учета влияния электронной оболочки^{/5/}.

В работах^{/6,7/} была высказана гипотеза относительно того, каким образом остаточная поляризация μ^- -мезонов может зависеть от свойств окружающей мезоатом среды. Как следует из этой гипотезы, для объяснения экспериментальных данных прежде всего необходимо знать состояние электронной оболочки мезоатома после ее стабилизации и время стабилизации. Если она парамагнитна /что наблюдается при остановке мюонов в веществах, ядра атомов которых имеют нулевой спин/, то спин мюона оказывается связанным с магнитным моментом электронной оболочки. Тогда в эксперименте^{/1-3/} заметную остаточную поляризацию на частоте прецессии свободного спина мюона можно было наблюдать только при одном условии: электронная оболочка мезоатома должна стать диамагнитной за время, ненамного превышающее его некоторое, характерное для данного мезоатома значение, определяемое величиной константы сверхтонкого взаимодействия между магнитными моментами мюона и электронной оболочки. Ситуация весьма похожа на ту, которая имеет место при остановке μ^+ -мезонов и образовании атомарного мюония^{/8/}. И в том, и в другом случае в качестве причины быстрой компенсации парамагнетизма мезоатома или мюония рассматриваются их различные взаимодействия со средой, главным образом - быстрые химические реакции.

Однако ввиду того, что мезоатом образуется в высоковозбужденных состояниях и достигает основного состояния посредством

оже- и радиационных каскадных переходов, его окружение существенно отличается от окружения мюония.

В работе^{/7/} отмечается, что для большинства соединений, в которых измерялась деполяризация μ^- -мезонов, тепловые химические реакции мезоатома с нейтральными и невозбужденными молекулами среды затруднены или даже запрещены энергетически. Поэтому необходимо рассматривать реакции мезоатома с продуктами разложения среды /в основном с радикалами, образующимися вблизи мезоатома/ в результате следующих трех основных процессов: а/ разрушения молекул среды тормозящимся мюоном перед его атомным захватом; б/ разрушения среды при торможении оже-электронов, испускаемых при мезоатомных переходах; в/ разрушения среды осколками "кулоновского взрыва" молекулы^{/9/}, ионизованной при оже-переходах в мезоатоме.

В отличие от мюония мезоатом может сразу образоваться в связанном состоянии, и тогда следует рассматривать изменение парамагнетизма радикала, в состав которого входит мезоатом.

Изложенные выше представления позволяют качественно, а в ряде случаев и количественно, с помощью феноменологической теории, развитой для молекулярных сред^{/7/}, объяснить обнаруженные на опыте зависимости деполяризации от характеристик среды. Параметры, используемые в теории, имеют определенный физический смысл, и их значения, получаемые при обработке экспериментальных данных, не противоречат друг другу и представлению о том, что мезоатом можно рассматривать как весьма активный радикал.

В рамках этих представлений деполяризация μ^- -мезонов должна зависеть от плотности радикалов вблизи мезоатома, и любое явление, способствующее изменению плотности радикалов, должно также оказывать воздействие на величину остаточной поляризации. Рассмотрим, каким образом может влиять на степень деполяризации такое явление, как межмолекулярная или внутримолекулярная миграция энергии возбуждения. Термин "миграция энергии" введен для обозначения безызлучательного перемещения энергии кванта электронного возбуждения или переноса вибрационной или ротационной энергии возбуждения без потерь на расстояния, превышающие межатомные^{/10/}.

Достаточно хорошо установлен факт миграции энергии вдоль цепи углеродных атомов в молекулах алифатических спиртов^{/11/}, в полимерах^{/12/}, в растворах органических соединений, содержащих

фенильную группу^{/13/}, и т.д. Именно процессами миграции энергии предлагается объяснить^{/7/} различие в степени деполяризации для циклических и ароматических углеводородов^{/11/}, мономерных и полимерных органических соединений^{/3/}. Во всех тех случаях, когда следует ожидать миграции части энергии /ароматические углеводороды, полимеры с насыщенными связями/, выделяющейся при образовании мезоатома, из области его взаимодействия и уменьшения тем самым плотности радикалов в этой зоне, остаточная поляризация уменьшается.

Для более детального исследования вопроса о связи деполяризации μ^- -мезонов с процессом внутримолекулярной миграции энергии нами в настоящей работе методом прецессии свободного спина мюона были измерены /при комнатной температуре/ относительные значения остаточной поляризации /по отношению к графиту/ a/a_c в ряду алифатических спиртов $C_n H_{2n+1} OH$ и хлоралкилов $C_n H_{2n+1} Cl$. Эксперимент выполнен на чистом мюонном пучке из мезонного канала синхроциклотрона Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ. Установка и методика описаны ранее /см., например^{/1-3,14/}/.

Экспериментальные данные приведены на рисунке. Величина a/a_c в соединениях обоих типов с ростом числа n углеродных атомов в цепи сначала растет, проходит максимум и спадает к предельному значению, примерно равному 0,5, определяемому значением коэффициента асимметрии в предельном для этих рядов соединении - полиэтилене^{/11/}. Для спиртов приведены измеренные значения a/a_c , представляющие собой усредненные по вероятности атомного захвата значения для мезобора и мезоазота, образующихся при посадке мюона на атомы углерода и кислорода соответственно. В случае хлоралкилов величины a/a_c относятся только к мезобору. Поскольку точки для спиртов и хлоралкилов ложатся на одну и ту же кривую, это свидетельствует о наличии зависимости именно от длины углеводородной цепи.

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. Пока размеры молекулы не превышают размеров зоны, в которой происходят химические реакции мезоатома, внутримолекулярная миграция части энергии, выделяющейся при образовании мезоатома, не приводит к значительному уменьшению плотности радикалов в пределах этой зоны, поскольку в конце концов здесь выделится вся энергия. Рост величины a/a_c для спиртов с $n = 1-5$ с увеличением n ^{/3/} можно при этом объяснить несколькими причинами. Во-первых, увеличение длины цепи сопровождается ростом

общего числа валентных электронов в молекуле. Благодаря их высокой "подвижности", происходит миграция отрицательного заряда^{/15/} вдоль цепи углеродных атомов к тому из них, который превратился в мезоатом и в котором происходят оже-переходы с ионизацией окружающих частей молекулы. Чем больше валентных электронов содержит молекула, тем более благоприятными будут условия для оже-переходов и, следовательно, больше будет испущено оже-электронов и больше радикалов образуется вблизи мезоатома. Во-вторых, с удлинением цепи молекулы спирта с небольшим n уменьшается ее радиационная устойчивость^{/16/} и, следовательно, растет плотность радикалов и, возможно, вклад тех из них, которые дают с мезоатомом диамагнитные соединения. С ростом молекулярного веса спирта происходит увеличение его вязкости, и это также может посредством уменьшения скорости диффузии крупных радикалов способствовать увеличению их плотности в зоне взаимодействия.

По мере увеличения n часть энергии уходит из зоны химических реакций мезоатома. Это приводит к уменьшению плотности радикалов и уменьшению a/a_c . Стремление a/a_c к пределу при больших n можно объяснить, предполагая наличие миграции энергии на расстояние, большее по крайней мере 5-10 звеньев цепи, что не противоречит существующим представлениям^{/11/}; при этом радиус зоны химического взаимодействия мезоатома меньше размеров молекулы с такой длиной цепи. Вследствие специфических конформационных свойств цепных молекул их размеры существенно меньше вытянутой в одну линию цепи, которая при $n = 5-10$ имела бы длину 12 - 25 Å^{/17/}.

Если сопоставить величину среднего радиуса r зоны химических реакций мезоатома со средним расстоянием s между двумя концами молекулы, то для $n = 10$ величина $s \cong 10$ Å^{/17/} и, следовательно, $r \lesssim 10$ Å. При этом предполагается, что конформационные свойства алифатических спиртов и хлоралкилов такие же, как у парафинов. С другой стороны, можно оценить величину r , используя выражение $r \cong \sqrt{2Dt}$ / где D - коэффициент диффузии мезоатома, t - среднее время для вступления мезоатома в химическую реакцию, определяемое в результате обработки температурной зависимости a/a_c ^{/2,3/} /, полагая^{/7/}, что реакции мезоатома в конденсированных средах описываются теорией химических реакций, лимитируемых диффузией^{/18/}.

Величину D для мезобора /при $n = 10$ вкладом мезоазота можно пренебречь/ в спиртах с $n \approx 10$ можно оценить следующим образом. Поскольку $D \sim \frac{1}{\eta} /^{18}/ \eta$ - вязкость среды/ и при комнатной температуре в воде коэффициент диффузии для мезобора не более, чем для атомарного водорода, т.е. $D_{\mu B} \leq 10^{-4}$ см сек $^{-1} /^{19}/$, то для спирта с $n \approx 10$ вязкость примерно на порядок больше, чем в воде и, следовательно, $D_{\mu B} \leq 10^{-5}$ см 2 сек $^{-1}$. Среднее время вступления мезоатома в химическую реакцию лежит в пределах $10^{-11} - 10^{-10}$ сек $^{/2,3/}$ и $r \leq 1,5 - 5$ А. Эта величина не противоречит полученной выше, если учесть еще начальный пробег $/5 - 10 \text{ \AA}/$ "горячего" мезоатома, получившего энергию в результате "кулоновского взрыва" или при каскадных переходах.

Выводы

1. Показано, что величина остаточной поляризации в спиртах и хлоралкилах с ростом длины цепи сначала растет, проходит максимум, затем спадает и стремится к предельному значению.

2. Полученные результаты можно интерпретировать на основе модели, учитывающей быстрые химические реакции мезоатома, и предполагая, что часть энергии, выделяющейся при образовании мезоатома, мигрирует по цепи углеродных атомов на расстояние, превышающее размеры зоны химического взаимодействия мезоатома.

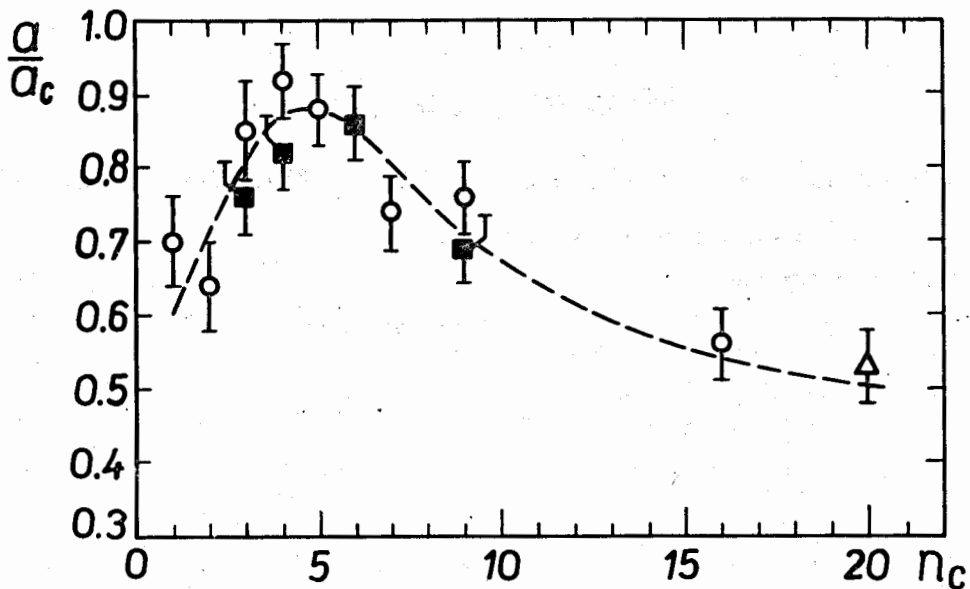
3. Получена оценка для величины радиуса зоны $/r \leq 10 \text{ \AA}/$ химического взаимодействия мезобора в исследованных веществах.

Литература

1. А.А.Джураев, В.С.Евсеев, Г.Г.Мясищева, Ю.В.Обухов, В.С.Роганов. ОИЯИ, Р1-6020, Дубна, 1971.
2. А.А.Джураев, В.С.Евсеев, Ю.В.Обухов, В.С.Роганов. ОИЯИ, Р14-6204, Дубна, 1971.
3. А.А.Джураев, В.С.Евсеев, Ю.В.Обухов, В.С.Роганов. ОИЯИ, Р14-6205, Дубна, 1971;
А.А.Джураев, В.С.Евсеев, Ю.В.Обухов, В.С.Роганов, Н.И.Холодов. ОИЯИ, Р14-6206, Дубна, 1971.
4. И.М.Шмушкевич. ЖЭТФ, 36, 645 /1959/;
R.A.Mann, M.E.Rose. Phys.Rev., 121, 239 (1961);
А.П.Бухвостов. ЯФ, 2, 107 /1969/.

5. В.А.Джрбашян. ЖЭТФ, 36, 277 /1959/.
6. В.С.Евсеев. ОИЯИ, Р14-4052, Дубна, 1968.
7. А.А.Джураев, В.С.Евсеев. ОИЯИ, Р14-6023, Дубна, 1971.
8. В.Г.Фирсов, В.М.Бяков. ЖЭТФ, 47, 1074 /1964/;
И.Г.Ивантер, В.П.Смилга. ЖЭТФ, 54, 559 /1968/; 55, 1521 /1968/.
9. T.A.Karlson, R.M.White. Chem.Eff.of Nuclear Transform., Vienna, vol 1, p. 23 (1965).
10. А.Н.Теренин. УФН, 43, 347 /1951/.
11. В.И.Гусынин, В.Л.Тальрозе. ДАН СССР, 135, 1160 /1960/.
12. Сб. "Радиационная химия полимеров", стр. 201, Наука, М., 1966. Сб. "Вопросы радиобиологии", стр. 84, ИЛ, М., 1956.
13. И.В.Верещинский, А.К.Пикаев. Введение в радиационную химию, изд. АН СССР, М., 1963.
14. А.И.Бабаев, М.Я.Балац, Г.Г.Мясищева, Ю.В.Обухов, В.С.Роганов, В.Г.Фирсов. ЖЭТФ, 50, 877 /1966/.
15. Ю.П.Молин, И.И.Чхеидзе, Н.Я.Бубен, В.В.Воеводский. Кинематика и катализ, 2, 192 /1961/. Сб. "Элементарные процессы химии высоких энергий", стр. 167, Наука, М., 1965.
16. Ф.Бовей. Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры, ИЛ, М., 1959.
17. П.Флори. Статистическая механика цепных молекул. МИР, М., 1971.
18. Е.Колдин. Быстрые реакции в растворе. МИР, М., 1966.
19. P.J.Dyne, J.M.Kennedy. Canad. Journ. of Chem., 36, 1518 (1958); 38, 61 (1960).

Рукопись поступила в издательский отдел
30 ноября 1972 года.



Зависимость относительной остаточной поляризации в спиртах ϕ и хлоралкилах \blacksquare от числа n атомов углерода в цепи. Данные для спиртов с $n = 1 - 5$ взяты из работы ^{3/}, а для парафина \triangle - из работы ^{1/}.