

Forschung, Wissenschaft

Chemie mit Myonen*

Hanns Fischer

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurer Strasse 190, CH-8057 Zürich

Abstract

Myonium, a light hydrogen atom, myoniumsubstituted organic compounds and free radicals are formed after stopping positive myons in liquids. They are detected and their reactions are followed by the myon spin rotation (μ SR) technique. The principles of the method are outlined. Further, applications are described in the fields of kinetic isotope effects of hydrogen isotopes, radiation chemistry, formation and structure of transient free radicals and reaction kinetics of free radicals in liquids. Most of the work presented was carried out by the author's research group at the Swiss Institut for Nuclear Research, Villigen.

1. Allgemeines

Als Grundbausteine der Materie sind jedem Chemiker die Nukleonen, das Proton und das Neutron, geläufig, aus denen die relativ schweren, elektrisch positiv geladenen Atomkerne bestehen, sowie die viel leichteren, negativ geladenen Elektronen, welche in chemischen Strukturen die Kerne umhüllen. Weit weniger bekannt sind die vielen anderen Mitglieder des Elementarteilchenzoos, wie Myonen, Pionen, Kaonen, Hyperonen, und dies zu Recht: Sie kommen zwar in der Natur vor, z. B. in der Höhenstrahlung, die meisten zerfallen aber sehr rasch, so dass sie zum Aufbau stabiler Materie nicht beitragen können. Trotzdem lässt sich folgendes denken: Viele der genannten Teilchen tragen eine positive oder eine negative Elementarladung. Sie können also in Materie die Rolle der Atomkerne übernehmen, wenn sie positiv geladen sind, oder der Hüllelektronen, wenn sie negative Ladung tragen. So entstünden Gebilde, die zwar kurzlebig, im übrigen aber den üblichen chemischen Strukturen durchaus ähnlich sind. Gelingt es nun, diese Spezies direkt sichtbar zu machen und ihre Eigenschaften zu messen, so eröffnet sich ein neuer Weg zum Studium des Aufbaus der Materie und ihrer Transformationen. Tatsächlich wurden in den vergangenen Jahrzehnten, als intensive künstliche Quellen für kurzlebige Elementarteilchen verfügbar wurden, eine ganze Reihe exotischer Atome entdeckt [1, 2]: Positronium und Myonium als Einelektronenatome mit einem positiven Elektron, dem Positron, bzw. einem

positiven Myon als Kern, myonische und pionische Atome, bei denen ein Hüllelektron durch ein negatives Myon oder Pion ersetzt ist, und Baryonium, ein Proton-Antiproton-Atom. Die Bildung mesischer Moleküle, in denen negative Myonen Elektronen substituieren, wird zur Zeit stark diskutiert, weil sie zu Kernfusion führen sollten.

Tabelle 1: Eigenschaften des positiven Myons und des Myoniumatoms im Grundzustand

μ^+	Masse	0.11261 Protonenmassen
	Spin	$\frac{1}{2}$
	Magnetisches Moment	3.18335 Protonenmomente
	Lebensdauer	2.1971 μ s
	Larmorfrequenz	13.5538 kHz/Gauss
Mu	Masse	0.11315 H-Atommassen
	Bohr-Radius	0.5317 Å = 1.0043 a_0 (H)
	Ionisationspotential	13.539 eV = 0.9957 I(H)

Dieser Aufsatz behandelt Anwendungen des positiven Myons in der Chemie. Eigenschaften dieses Teilchens sind in Tabelle 1 angegeben. Als Lepton ist das Myon streng genommen ein schweres Positron, chemisch gesehen benimmt es sich jedoch wie ein leichtes Proton und wird deshalb im folgenden in diesem Sinne behandelt. Treffen positive Myonen auf Materie, so führt, wie zuerst von Telegdi formuliert [3], die Kombination mit einem der allgegenwärtigen Elektronen zur Bildung eines Einelektronenatoms μ^+e^- , dem bereits oben erwähnten Myonium. Obwohl das Myon nur $1/9$ der Masse des Protons besitzt, ist die reduzierte Masse von Myonium noch durch die des noch leichteren Elektrons bestimmt und innerhalb 0.5% mit der des normalen Wasserstoffatoms $H = p^+e^-$ identisch. Dies bewirkt, dass sich auch die Bohr'schen Radien und Ionisationspotentiale von Myonium- und Wasserstoffatom praktisch gleichen (Tabelle 1), und bedeutet, dass Myonium (chemisches Symbol Mu) als neues, leichtes Wasserstoffisotop anzusehen ist, welches sich chemisch völlig analog wie die schwereren Schwestern Protium, Deuterium und Tritium verhalten sollte, abgesehen von durch Massenunterschiede bewirkten Iso-

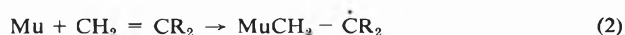
* Vortrag bei der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbands, 15. Februar 1980, Zürich.
Eingang des Manuskriptes: 22. Dezember 1980.

topieeffekten. Als Reaktionen werden zum Beispiel erwartet:

Abstraktionen ($X = H, Br$)



Additionen, z. B. an Olefine, Aromaten etc.



Radikalkombinationen, wie



Elektronentransferprozesse



oder



Mit der später behandelten Technik der Myon Spin Rotation (μSR) steht eine Methode zur Verfügung, welche es erlaubt, Myonen in Materie im Zeitbereich von 10^{-9} bis etwa 10^{-5} sec nach dem Auftreffen nachzuweisen, gleichzeitig die molekulare Umgebung des Myons festzustellen, also Myonium, myonhaltige diamagnetische Verbindungen ($MuX, MuOH$) und myoniumsubstituierte freie Radikale ($MuCH_2 - \dot{C}R_2$) voneinander zu unterscheiden, und die Geschwindigkeit ihrer Reaktionen aus dem Zeitverhalten der entsprechenden Signale zu bestimmen. Dies eröffnet Anwendungen in verschiedenen physikalisch-chemischen Forschungsbereichen:

(1) Reaktionskinetik von Wasserstoffatomen. – Würde Myonium exakt gleich schnell wie ein normales H-Atom reagieren, so wäre es selbstverständlich uninteressant. Der grosse Massenunterschied lässt jedoch bei aktivierten Reaktionen von Typ (1) und (2) grosse primäre kinetische Isotopieeffekte erwarten, welche zum Test reaktionskinetischer Theorien herangezogen werden können.

(2) Kurzzeitstrahlenchemie. – Nach dem Abbremsen findet man Myonen in diamagnetischen Verbindungen oder als Myonium vorliegend, wobei die Verteilung vom vorgelegten Substrat abhängt. Dies lässt Rückschlüsse auf die Art der Prozesse zu, welche innerhalb einer Nanosekunde nach dem Eintreffen des Myons ablaufen.

(3) Bildung und Struktur myoniumsubstituierter Radikale. – Im Prozess (2) entsteht ein organisches freies Radikal, in dem ein H-Atom durch Myonium substituiert ist. Aus dem Experiment gewinnt man, ähnlich wie in der Elektronenspinresonanzspektroskopie freier Radikale, die Hyperfeinwechselwirkung zwischen Myonkern und ungepaartem Elektron. Hieraus folgt die Struktur der Spezies. Bei Vorliegen mehrere Radikalsorten in einer Probe lassen sich relative Additionsraten von Wasserstoffatomen bestimmen. Gleichzeitig gibt die Hyperfeinwechselwirkung Information über die innere Dynamik der Radikale.

(4) Myonen als Sonden in der Radikalreaktionskine-

tik. – Reagieren die myoniumsubstituierten Radikale, z. B. in Zerfallsprozessen, so ändert sich das μSR -Signal. Aus dieser Änderung, im allgemeinen einer Dämpfung, folgt die kinetische Konstante der Reaktion. Das Myon ist an der Reaktion selbst nicht beteiligt und wirkt lediglich als Sonde. In den folgenden Kapiteln wird gezeigt, dass sich mit dieser Methode auch Reaktionen messen lassen, die anderen reaktionskinetischen Verfahren unzugänglich sind.

Chemische Untersuchungen mit Myonen erfordern hochintensive Myonquellen, die nur an wenigen Stellen zur Verfügung stehen. Deshalb ist die Forschung auf diesem Gebiet vor allem an den zur Zeit besten Mesonenfabriken konzentriert, an der Three University Meson Facility (TRIUMPF), Vancouver, und am Schweizerischen Institut für Nuklearforschung, (SIN), Villigen. Während die TRIUMPF-Gruppe sich auf die Chemie von Myonium in der Gasphase konzentriert [2], haben wir am SIN vor allem Prozesse in flüssigen Medien untersucht. Über unser Projekt [4] soll hier berichtet werden. Der Neubau und Ausbau ähnlicher Einrichtungen in weiteren Ländern (USA, UdSSR, Japan, Niederlande, England) lässt für die Zukunft stärkere Aktivitäten erwarten.

2. Myon Spin Rotation

In den Experimenten werden spinpolarisierte positive Myonen eingesetzt, d. h. Myonen, deren Spindrehimpulsvektoren vorzugsweise parallel oder antiparallel zur Teilchenflugrichtung stehen. Diese erzeugt das SIN wie folgt: Protonen, beschleunigt auf 590 MeV kinetischer Energie, treffen auf ein Metalltarget, z. B. auf Be, wobei positive Pionen gebildet werden. Diese zerfallen während des Fluges, gebündelt in einem 8 m langen longitudinalen Magnetfeld, mit einer mittleren Lebensdauer von 26 ns in Myonen nach



Drehimpulserhaltung und negative Helizität des Neutrinos ν_μ bewirken, dass der Spin des entstehenden Myons im Ruhesystem des Pions antiparallel zur Flugrichtung des Myons ausgerichtet ist. Somit haben den Myonkanal verlassende Myonen mit verschiedenen Geschwindigkeiten verschiedene Spinrichtungen, und man kann durch Geschwindigkeitsselektion spinpolarisierte Strahlen (typisch 70% Strahlpolarisation in Vorwärtsrichtung bei Impulsen von etwa 115 MeV/c) erzeugen.

Die Myonen werden auf gewünschte Geschwindigkeiten abgebremst und in der Probe gestoppt. Danach zerfallen sie mit einer mittleren Lebensdauer von $2,2 \mu s$ nach



in hochenergetische Positronen e^+ , welche die Probe verlassen. Aus Erhaltungsgründen ist der Zerfall (7) ebenfalls asymmetrisch: Die Emission der Positronen erfolgt bevorzugt in der momentanen Spinrichtung der

Myonen. Die Myon Spin Rotation beobachtet nun zeitliche Richtungsänderungen des Myonspins zwischen Myonstop und Myonzerfall. Die am SIN von verschiedenen Gruppen benutzte Apparatur ist schematisch in Abb. 1 dargestellt: Die Probe *S*, die Substanz bei chemischen Untersuchungen in einer dünnwandigen Glaskugel mit ca. 30 mm Durchmesser, ist umgeben von Scintillationszählern (*a, b, c, f_{1, f₂}, p_{1, p₂}*), welche einen Fluoreszenzlichtpuls abgeben, wenn sie von einem hochenergetischen Teilchen durchsetzt werden. Photovervielfacher wandeln die Lichtimpulse in elektrische Pulse um. Diese werden einer Logikschaltung zugeführt. Tritt ein Myon ein und stoppt in der Probe, so sprechen die Zähler des Einfallsteleskops *a, b, c* gleichzeitig an, während die übrigen Zähler kein Signal liefern. Ein Zerfallspositron in Vorwärtsrichtung kann entsprechend durch Ansprechen von *f₁* und *f₂*, aber nicht *a, b, c, p_{1, p₂}*, in perpendikularer Richtung durch Ansprechen von *p₁* und *p₂*, aber nicht *a, b, c, f_{1, f₂}* erkannt werden. In der Apparatur startet ein gestopptes Myon eine Uhr, sie wird durch das zugehörige Zerfallspositron angehalten, die Zeitdifferenz in einem Time-to-Amplitude-Converter (TAC) in einen Spannungspuls bestimmter Amplitude umgewandelt. Dieser steuert über einen Analog-Digital-Converter (ADC) einen bestimmten Speicherplatz eines Vielkanalanalysators an, in dem das Ereignis als gut registriert wird. Registriert man auf diese Weise viele Ereignisse, so ergibt sich ein Histogramm, dessen Amplitude der Wahrscheinlichkeit proportional ist, zur Zeit *t* nach dem Myoneinfall ein Positron in bestimmter Richtung zu finden. Wegen der Zerfallsasymmetrie gibt diese Aus-

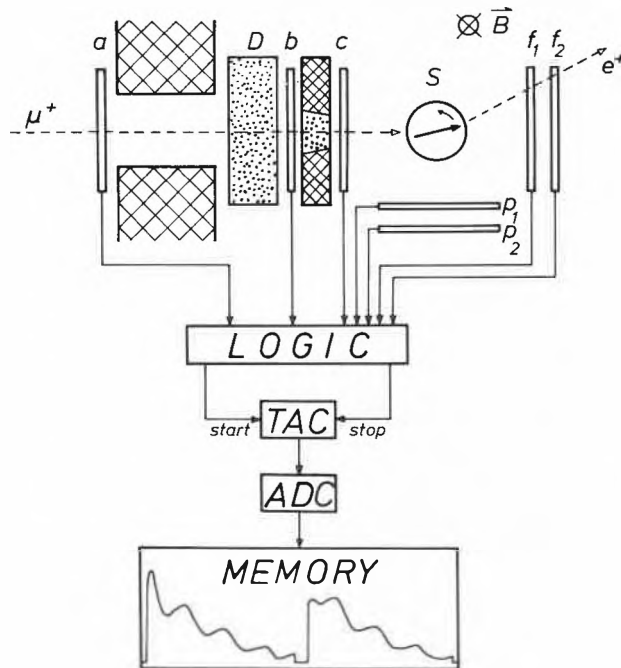


Abb. 1: Schematische Darstellung der μ SR-Apparatur.
S: Probe, *a, b, c, f_{1, f₂}, p_{1, p₂}*: Scintillationszähler, *D*: Wasserdegrader zum Abbremsen, *B*: Magnetfeld.

kunft über die zeitliche Änderung der Myonspinrichtung zwischen Myonstop und Myonzerfall. Änderungen der Spinrichtung treten auf, wenn auf das Myon Magnetfelder wirken, die Komponenten transversal zur Einfallrichtung besitzen. Ein statisches äusseres Magnetfeld \vec{B} bewirkt, wie in Abb. 1 skizziert, eine Larmorpräzession des freien Spins in der zu \vec{B} senkrechten Ebene mit der Kreisfrequenz

$$\omega = \gamma \cdot B \quad (8)$$

die sich in charakteristischen Oszillationen im Histogramm äussert. Innere Felder, in chemischen Spezies hervorgerufen durch die magnetische Hyperfeinwechselwirkung des Myons mit ungepaarten Elektronen in Myonium und myoniumsubstituierten Radikalen, bewirken andere Präzessionsfrequenzen. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die Möglichkeit mit der μ SR-Methode innere Felder in Festkörpern, z.B. Ferromagnetika, zu messen, zu breiten Anwendungen der Technik in der Festkörperphysik geführt hat [5, 6].

In einem μ SR-Experiment werden üblicherweise 10^6 bis 10^8 Ereignisse bei einer Rate von 2500 s^{-1} akkumuliert. Die Aufnahmezeit und die ausnutzbare Strahlintensität sind durch die Bedingung der Zuordnung von Myon und Positron beschränkt: Innerhalb einer oder, wählbar, mehrerer Myonlebensdauern darf kein zweites Myon in die Probe eintreten. Die Daten werden in einem On-line-Computer (PDP-11) in der Form zweier Histogramme, für das Vorwärts- und das Senkrechte teleskop, *f* und *p*, gespeichert. Jedes Histogramm besteht aus 4 K Zeitkanälen mit wählbaren Breiten von 0.4–1.7 ns, welche Zeit- und Frequenzauflösung des Experiments bestimmen. Die analytische Form eines Histogramms ist

$$H(t) = N_0 \{B_0 + e^{-t/\tau} [1 + F(t)]\} \quad (9)$$

wobei N_0 ein Normalisierungsfaktor, ist und B_0 von Hintergrundstrahlung herrührt ($B_0 \leq 0.01$). τ ist die Myonlebensdauer, und $F(t)$ repräsentiert die zeitliche Evolution der Myonspinpolarisation infolge der oben erwähnten Präzessionen. Wenn Myonen in verschiedenen magnetischen Umgebungen, d.h. verschiedenen Spezies, vorkommen, ist $F(t)$ eine Summe von Beiträgen der Form

$$F_i(t) = A_i e^{-\lambda_i \cdot t} \cos(\omega_i t + \Phi_i) \quad (10)$$

welche Präzessionen der individuellen Frequenzen ω_i mit Amplituden A_i , Dämpfungskonstanten λ_i und Phasen Φ_i beschreiben. Strukturinformation über die Spezies erhält man aus den Frequenzen, während Bildungswahrscheinlichkeiten, Reaktions- und Relaxationsgeschwindigkeiten aus den Amplituden, Phasen und Dämpfungskonstanten entnommen werden. Die einzelnen Parameter folgen aus den Histogrammen durch Off-line-Analyse, welche am Rechenzentrum der ETH-Z (CDC 6400/6500) auf verschiedene Weise erfolgen kann: Einmal durch direkte Multiparameter-Least-Squares-Anpassung an die Funktion (9), oder nach Fouriertransformation durch Anpassung von

Linienformen und Breiten an entsprechende theoretische Funktionen. Beispiele für beide Verfahren geben die folgenden Darstellungen typischer μ SR-Histogramme und μ SR-Fourierspektren für verschiedene Typen myonhaltiger chemischer Spezies:

a) *Myoniumsubstituierte diamagnetische Verbindungen.* Die Spins freier Myonen oder von Myonen in diamagnetischen Verbindungen, z. B. MuOH oder allgemein MuX (1), präzedieren mit der durch das gyromagnetische Verhältnis des Myons gegebenen Larmorfrequenz (8). Sie beträgt 13.55 kHz/Gauss. Chemische Verschiebungen sind zu klein, um mit konventioneller μ SR aufgelöst zu werden. Ein Beispiel für ein typisches Histogramm einer diamagnetischen Verbindung ist im oberen Teil von Abb. 2 angegeben. Nach (9) erhält man das diamagnetische Signal in reiner Form durch Subtraktion von B_0 und Elimination des exponentiellen Myonzerfalls. Es ist im unteren Teil von Abb. 2 dargestellt und ist der Verbindung MuOH zuzuschreiben, d. h. Wassermolekülen, in denen ein Proton durch das Myon ersetzt ist.

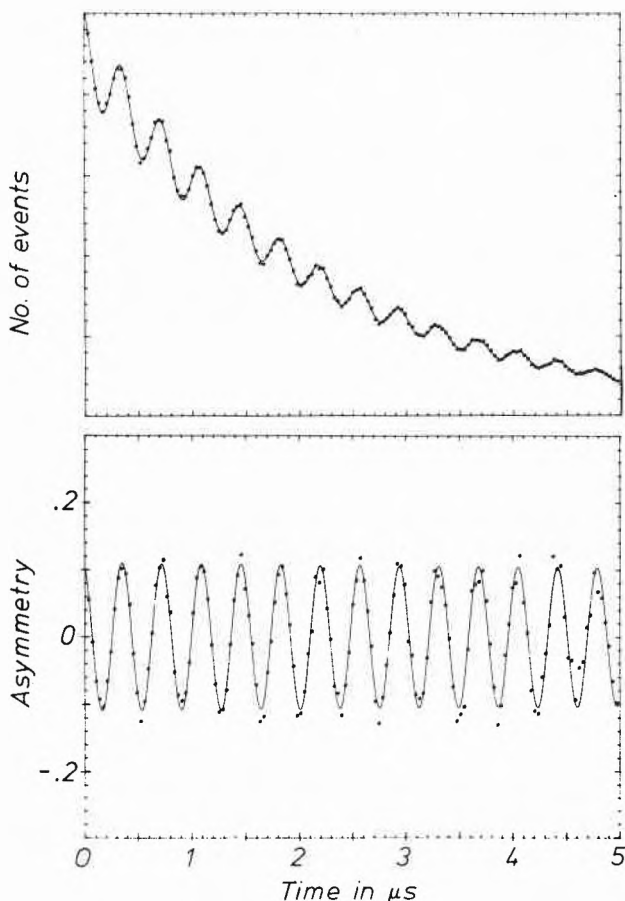


Abb. 2: μ SR-Histogramm (oberes Teilbild) und diamagnetisches Signal (unteres Teilbild) von Wasser in einem Magnetfeld von 200 G.

Alle bisher untersuchten Flüssigkeiten zeigen ein diamagnetisches Signal. Seine Amplitude variiert jedoch von Substanz zu Substanz (*vide infra*).

b) *Myonium.* In Myonium ist der Spin des Myons durch Hyperfeinwechselwirkung mit dem des Elektrons gekoppelt. Dies hat ein komplexeres Präzisionsignal zur Folge: In Abwesenheit eines äusseren Feldes kombinieren die beiden Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen zu einem Triplett-(3 Zustände) und einem Singulettzustand (1 Zustand). Durch ein Magnetfeld wird die Entartung der Triplettzustände aufgehoben, und die Energie der vier Zustände entwickelt sich mit steigender Feldstärke nach dem sogenannten Breit-Rabi-Diagramm der Abb. 3. Für transversale Felder führt die anfängliche Myonpolarisation zu Präzessionen auf vier verschiedenen Frequenzen. Sie sind im linken Teil der Abb. 3 als Übergänge eingezeichnet. Zwei der Übergänge, gestrichelt angegeben, haben für die Zeitauflösung der Apparatur zu hohe Frequenzen ($\approx 4.6 \cdot 10^9$ Hz). Die beiden anderen können beobachtet werden. Ihre Überlagerung führt zu Schwebungen im Histogramm. Die Bildung von Myonium in Flüssigkeiten wurde erstmals 1976 für Wasser als Substrat nachgewiesen [7].

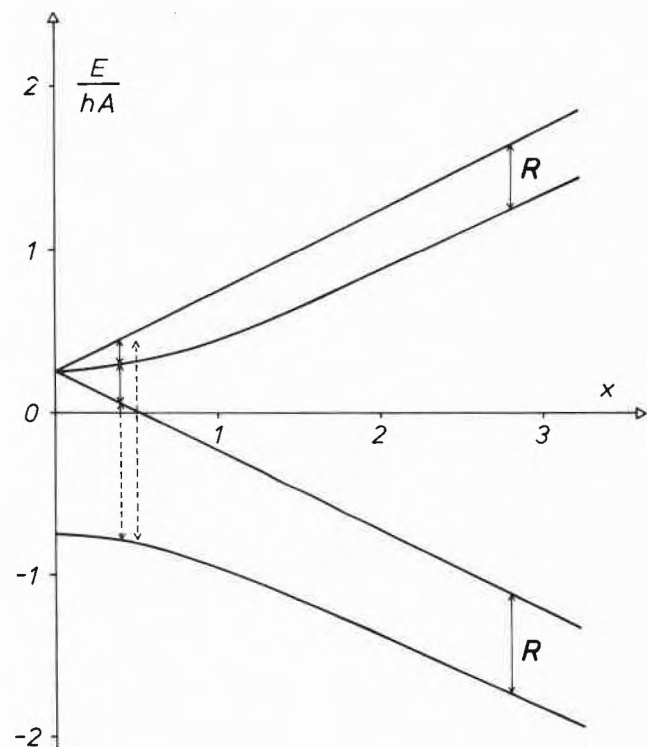


Abb. 3: Breit-Rabi-Diagramm von Myonium. Die Energie der Triplett- und des Singulettzustands ist in Einheiten der Hyperfeinkopplungsenergie angegeben. Der Magnetfeldparameter x stellt ein Verhältnis von Larmorfrequenzen zur Hyperfeinfrequenz ω_0 dar.

Abb. 4 zeigt Fouriertransformationen von Histogrammen. Bei einem Magnetfeld von 10 Gauss fallen die beiden Übergänge bei einer Frequenz von 14.2 MHz praktisch zusammen. Bei 30 Gauss erkennt man die nach Abb. 3 bei höheren Feldern erwartete Aufspaltung der bei 41.7 MHz liegenden Linie. Die Grösse der Aufspaltung beweist, dass das Signal Myonium

zugeordnet werden muss. Das diamagnetische Signal von MuOH liegt bei diesen niedrigen Feldern bei sehr niedrigen Frequenzen und ist am linken Rand von Abb. 4 zu erkennen. Ausser in Wasser ist Myonium in der Zwischenzeit auch in vielen anderen Flüssigkeiten, wie Alkoholen und Alkanen, eindeutig nachgewiesen worden.

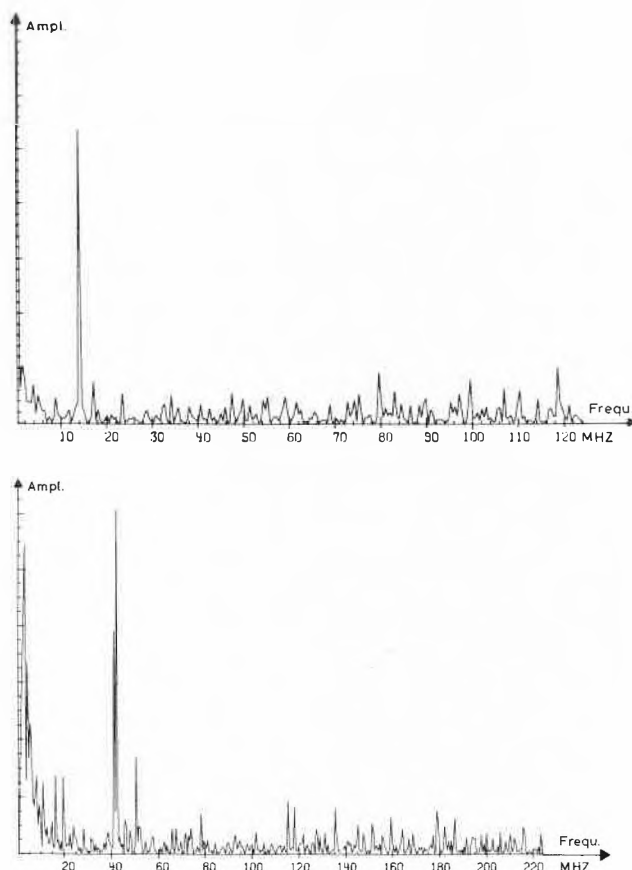


Abb. 4: Fourier-Transformierte von Myonium-Präzessionen in Wasser bei a) 10 Gauss und b) 30 Gauss.

c) *Myoniumsubstituierte freie Radikale*. Diese Spezies bilden sich bei Addition von Myonium an Mehrfachbindungen (2) und enthalten häufig ausser dem Myon weitere magnetische Kerne, welche mit dem ungepaarten Elektron durch Hyperfeinwechselwirkungen koppeln. Dies führt bei niedrigen transversalen Feldern zu Präzessionen mit vielen verschiedenen Frequenzen und damit kleinen Amplituden. In hohen Feldern treten dagegen nur zwei Frequenzen auf, da dann das Myon-Elektron-System praktisch von den übrigen Kernen entkoppelt ist. Diese beiden Übergänge sind in Abb. 3 mit R bezeichnet. Aus ihren Frequenzen bestimmt man die Myon-Elektron-Kopplungskonstante, welche zur Identifizierung des Radikals führt. Bei tieferen Feldern spalten die Linien auf, entsprechend aus der NMR oder ESR bekannten Aufspaltungsmustern. Die Beobachtung solcher Aufspaltungen liefert dann weitere Informationen über die Struktur der Spezies. Wegen der

Komplexität des Präzessionsverhaltens des Myons in myoniumsubstituierten Radikalen sind sie erst vor kurzem erstmals beobachtet worden [8, 9, 10]. Abb. 5 zeigt typische Fourierspektren von Histogrammen, welche an Benzol bei Zimmertemperatur gewonnen wurden. Die beiden bei Feldern von 4 kGauss beobachteten Linien spalten bei 1,5 kGauss in je ein Dublett auf [9]. Aus der Grösse der Hyperfeinwechselwirkung von $A_{\mu} = 515$ MHz schliesst man, dass das Myoniumaddukt $C_6H_6\mu\cdot$ vorliegt. Die Aufspaltung kommt durch das Methylenproton des Radikals zustande.

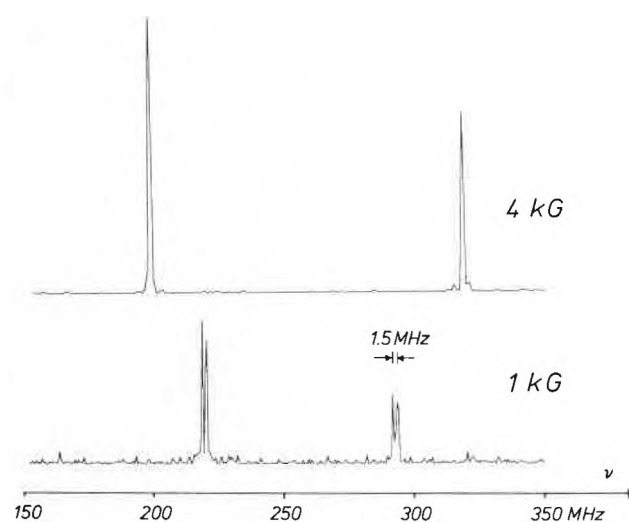


Abb. 5: Fourier-Transformierte (Frequenzspektrum) der Myonpräzession im myoniumsubstituierten Cyclohexadienylradikal bei zwei Feldstärken.

Die hier erläuterte Methode der Myon Spin Rotation ist in vieler Hinsicht Methoden der magnetischen Resonanz äquivalent, wobei die Myonpolarisation des Strahls die Rolle der Hochfrequenzeinstrahlung übernimmt. Im Prinzip beobachtet man den «Free Induction Decay» (FID) eines Kerns, hier des Myons, mit einer anfänglich transversal zum Feld liegenden Spinrichtung. Die Ansprechzeit der Apparatur von einigen Nanosekunden liefert das untere, die Lebensdauer des Myons von 2,2 Mikrosekunden das obere Ende der Zeitskala von Prozessen, welche mit der μ SR erfassbar sind. Prozesse in diesem Zeitbereich können mit üblichen Resonanzmethoden nicht untersucht werden, so dass die μ SR den Zeitbereich wirksam erweitert. Schliesslich kann die Tatsache, dass das Schicksal einzelner Myonen verfolgt wird und zu jedem Zeitpunkt der Messung sich nie mehr als ein Myon in der Probe aufhält, die kinetische Analyse von Prozessen sehr vereinfachen. Einige Beispiele hierzu werden in den folgenden Kapiteln behandelt.

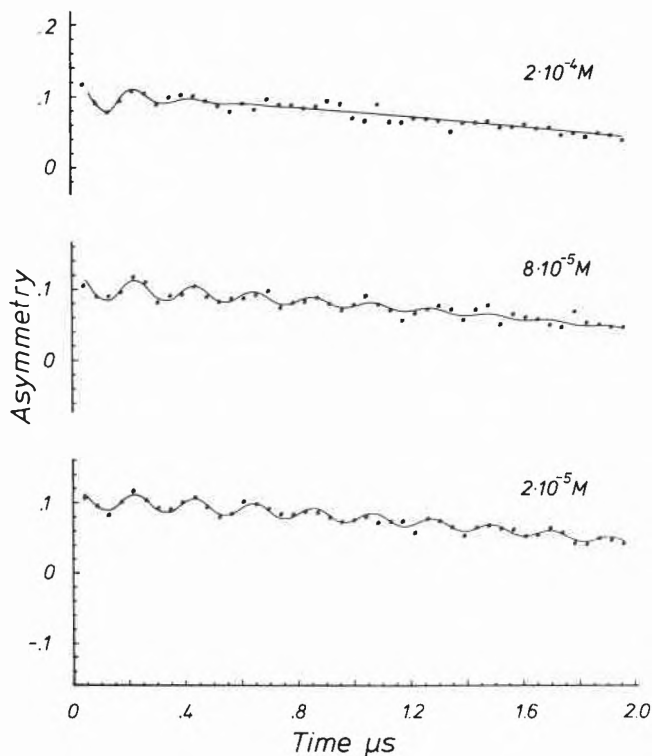
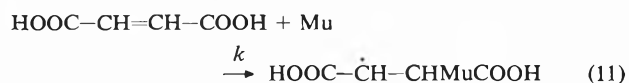


Abb. 6: Dämpfung des Myoniumsignals in Wasser durch chemische Reaktion von Myonium mit Fumarsäure bei verschiedenen Konzentrationen.

3. Reaktionskinetik von Myonium – Isotopieeffekte bei Reaktionen von Wasserstoffatomen

Abb. 6 zeigt das Myonium-Signal in Wasser, aufgenommen bei 20°C und einem Magnetfeld von 4 Gauss für verschiedene Konzentrationen von Fumarsäure, mit der Myonium nach



durch Addition reagiert. Man erkennt, dass das Signal mit steigender Säurekonzentration stärker gedämpft wird. Durch die wenigen Myoniumatome wird die Säure praktisch nicht verbraucht, also befolgt Reaktion (11) ein Zeitgesetz pseudo-erster-Ordnung, und die Dämpfungskonstante des Myoniumsignals ist

$$\lambda_{\text{M}} = \lambda_0 + k [\text{S}] \quad (12)$$

wobei λ_0 die Dämpfungskonstante bei Abwesenheit von Säure, $[\text{S}]$ die Säurekonzentration und k die kinetische Konstante von Reaktion (11) bedeuten. λ_{M} gewinnt man durch Anpassung der Daten an Gleichung (9). Eine Auftragung gegen $[\text{S}]$ sollte nach (12) eine Gerade ergeben, was, wie Abb. 7 demonstriert, auch erfüllt ist. Die Steigung der Geraden liefert dann die Konstante k . Tabelle 2 zeigt eine Reihe so bestimmter kinetischer Konstanten für Reaktionen von Myonium mit verschiedenen Substraten [11, 12, 13] und stellt sie aus der Literatur bekannten Daten für die analoge Reaktion normaler Wasserstoffatome gegenüber. Die

letzte Spalte gibt den kinetischen Isotopieeffekt als Verhältnis der Konstanten von H- und Mu-Atom an.

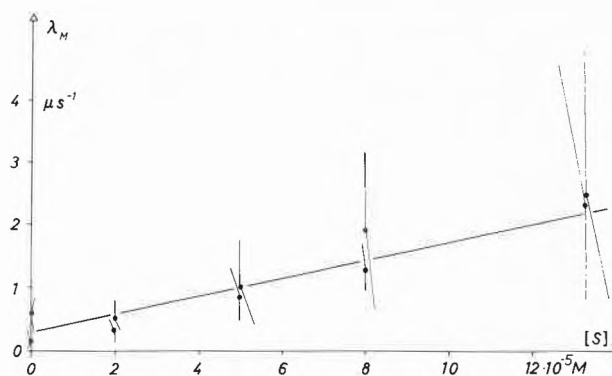


Abb. 7: Bestimmung der Reaktionskonstanten von Myonium mit Fumarsäure in wässrigen Lösungen nach Gleichung (12).

Tabelle 2: Reaktionskonstanten von Mu- und H-Atomen in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur

Substrat	$k_{\text{M}} [\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	$k_{\text{H}} [\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	$k_{\text{H}}/k_{\text{M}}$
<i>diffusionskontrolliert:</i>			
MnO ₄	$2.5 \cdot 10^{10}$	$2.4 \cdot 10^{10}$	1
Ag ⁺	$1.6 \cdot 10^{10}$	$1.2 \cdot 10^{10}$	0.7
<i>H-Abstraktion:</i>			
Methanol	$\approx 3 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^6$	≈ 83
Äthanol	$\approx 6 \cdot 10^4$	$2.1 \cdot 10^7$	≈ 350
2-Propanol	$8 \cdot 10^5$	$6.8 \cdot 10^7$	85
sec-Butanol	$1.1 \cdot 10^6$	$1.3 \cdot 10^8$	120
<i>Br-Abstraktion</i>			
Bromessigsäure	$1.5 \cdot 10^9$	$2.6 \cdot 10^8$	0.17
2-Brompropionsäure	$4.0 \cdot 10^9$	$9.5 \cdot 10^8$	0.24
3-Brompropionsäure	$2.7 \cdot 10^8$	$1.7 \cdot 10^8$	0.63
<i>Addition</i>			
Maleinsäure	$1.1 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^8$	0.06
Fumarsäure	$1.4 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^8$	0.06
Ascorbinsäure	$1.8 \cdot 10^9$	$1.1 \cdot 10^8$	0.06
Dihydroxyfumarsäure	$4.5 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^7$	2
Azeton	$8.7 \cdot 10^7$	$2.8 \cdot 10^6$	0.03

Sie lässt wichtige Trends erkennen: (a) Die nahe an der Grenze der Diffusionskontrolle verlaufenden erstgenannten Reaktionen, welche vermutlich einfache Redoxprozesse vom Typ (4) sind, laufen für H und Mu etwa gleich schnell ab. Dies ist leicht verständlich, da die Geschwindigkeit der Diffusion von Teilchen in Lösung wesentlich durch die Teilchenradien bestimmt wird, welche für H- und Mu-Atome praktisch identisch sind (Tabelle 1), und nur wenig von der Masse abhängt. (b) Aktivierte Reaktionen zeigen zum Teil Isotopieeffekte, welche wesentlich grösser sind als die bei der Substitution von H durch D üblicherweise gefundenen (≈ 10). In vielen Abstraktionen reagiert Mu langsamer als H, während es an Doppelbindungen meist wesentlich schneller addiert. Qualitativ weist eine schnellere Reaktion von Mu auf Tunneleffekte hin: Das leichtere Teilchen hat die grössere Wahrscheinlich-

keit, die Energiebarriere zu durchdringen. Bei breiten Barrieren muss es den energiereichen Übergangszustand durchlaufen. Dieser liegt nun für die Myoniumreaktion höher als für die des H-Atoms, weil die Nullpunktsschwingungen des Myoniumkomplexes wegen der geringen Myoniummasse höhere Energie besitzen als die des analogen H-Komplexes. Die Isotopieeffekte sind zur Überprüfung theoretischer reaktionskinetischer Modelle eingesetzt worden. So haben Connor et al. [14] von der TRIUMF-Gruppe gewonnene Konstanten für die Reaktion von Mu und H mit Halogenmolekülen in der Gasphase zum Test eines von ihnen entwickelten quantenmechanischen Verfahrens benutzt. Wir haben die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Mu und H mit Methanol untersucht [13, 15] und konnten die Isotopieeffekte mit einem qualitativeren Modell deuten. Bei beiden Reaktionen beeinflussen sowohl Tunnel- als auch Vibrations-effekte im Übergangszustand die beobachteten Isotopieeffekte (Abb. 8).

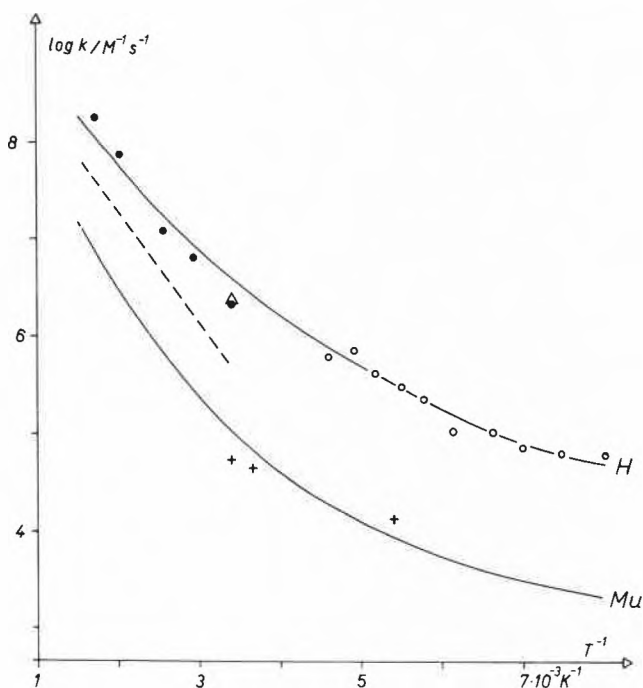


Abb. 8: Experimentelle (Punkte und ---) und berechnete (durchgezogene Kurven) Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Wasserstoffisotopen mit Methanol.

4. Strahlenchemie des Myons

In den μ SR-Histogrammen reiner Flüssigkeiten beobachtet man meist mehrere Frequenzen, wie in den Abb. 2 und 4 für Wasser exemplifiziert. Stets wird das diamagnetische Signal gefunden, daneben tritt in vielen gesättigten Verbindungen Myonium auf, während in ungesättigten ein oder mehrere myoniumsubstituierte Radikale erscheinen. In Abwesenheit reaktiver Substrate oder radikalischer Polymerisation erscheinen

die Signale ungedämpft. Ihre relativen Amplituden A_i bleiben während der Aufnahme der Histogramme konstant. Offenbar wird die Verteilung der Myonpolarisation auf die verschiedenen Spezies durch Prozesse festgelegt, welche in sehr kurzen Zeiten ($\leq 10^{-8}$ s) nach dem Eintreffen des Myons in der Probe ablaufen. Tabelle 3 zeigt diese Verteilung für einige typische Flüssigkeiten relativ zur Amplitude des diamagnetischen Signals von CCl_4 , welche als bisher maximal beobachtete gleich 100% gesetzt ist. Offenbar variiert die Verteilung stark von Flüssigkeit zu Flüssigkeit, und es fällt auf, dass bei vielen Substanzen die Prozentzahlen nicht zu 100 addieren. Bei der Interpretation der Zahlenverhältnisse sind kontroverse Standpunkte eingenommen worden [16–20]. Aufgrund der grossen kinetischen Energie des einfallenden Myons lässt sich vermuten, dass Myonium zunächst als heisses Atom gebildet wird und in epithermischen Reaktionen zu diamagnetischen Verbindungen und Radikalen weiterreagiert, bevor es zum beobachteten thermischen Myonium abrelaxiert. Hierfür sprechen einige Experimente der TRIUMF-Gruppe [2]. Andererseits lässt sich postulieren, dass das Myon in einer Abbremsspur bereits thermische Energie erreicht und erst dann zur Bildung der verschiedenen Produkte führt. In diesem Fall würde die Verteilung durch strahlenchemische Reaktionen am Ende der Abbremsspur dominiert. Für das Beispiel Wasser konnten wir zeigen [19, 20], dass Zusätze, welche andere primäre strahlenchemische Spezies, wie OH-Radikale und Sekundärelektronen abfangen, die Verteilung der Polarisation auf h_D und h_M beeinflussen, und den fehlenden Anteil auf Spinaustauschprozesse zurückführen. Weiter fanden wir an Tetramethyläthylen eindeutige Hinweise für Radikalbildung durch thermische Addition des Myoniums [9]. Diese Experimente weisen stark auf thermische strahlenchemische Prozesse hin, doch bleiben epithermische Reaktionen insbesondere bei der Bildung der diamagnetischen Verbindungen nicht ausgeschlossen.

Tabelle 3: Verteilung der Myonpolarisation auf verschiedene chemische Spezies in Prozent*.

Substanz	h_D	k_M	h_R	Ref.
CCl_4	100	–	–	[16]
Aluminium	99	–	–	[16]
Wasser	62	20	–	[16]
Eis ($T > 160$ K)	48	52	–	[16]
Methanol	61	19	–	[16]
n-Hexan	65	13	–	[17]
1-Penten	48	–	17	[18]
Butadien	23	–	31	[18]
Benzol	21	–	29	[10]

* h_D : Diamagnetisches Signal, h_M : Myonium, h_R : Myoniumsubstituierte freie Radikale

5. Bildung und Struktur myoniumsubstituierter Radikale

Wie bereits erwähnt, beobachtet man beim Abbremsen positiver Myonen in ungesättigten organischen Flüssigkeiten

sigkeiten, wie Olefinen, Dienen, Aromaten und Ketonen die Bildung myoniumsubstituierter Radikale, die durch Addition von Myonium entstehen. Sie zeigen jeweils zwei charakteristische Uebergangsfrequenzen in hohen transversalen Feldern (Abb. 5), aus denen die Myon-Elektron-Hyperfeinkopplungskonstante A_μ entnommen werden kann. Setzt man Substanzen ein, die mehrere inäquivalente Additionspositionen aufweisen, so findet man meist zwei oder mehrere Radikale mit

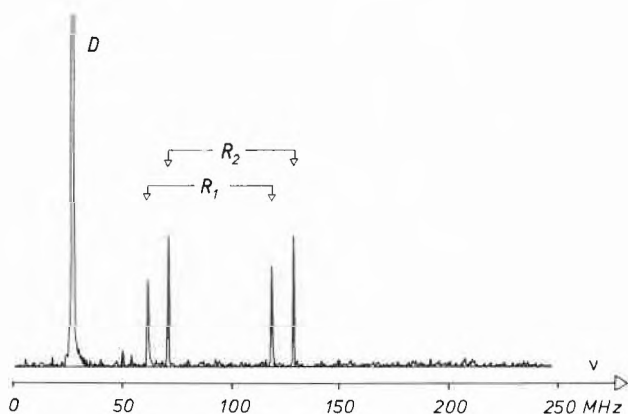
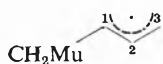


Abb. 9: Myon-Präzessionsfrequenzen in Isopren bei 2 kGauss. D: Myoniumsubstituierte diamagnetische Verbindung, R_1 , R_2 : Zwei myoniumsubstituierte organische Radikale.

verschiedenen μ SR-Spektren, wie in Abb. 9 für das Beispiel Isopren gezeigt. In diesen Fällen ist nun die Zuordnung der verschiedenen Spektren zu bestimmten Strukturen der Radikale häufig nicht unmittelbar möglich. Für Radikale mit stark verschieden koppeln den weiteren Kernen oder äquivalenten Kernen kann sie durch Experimente bei tieferen Feldern festgelegt werden [9] (Abb. 5). Meist muss man die Zuordnung jedoch durch die Untersuchung von Substituenteneffekten auf die Kopplungskonstanten unter Zuhilfenahme von Daten der analogen H-substituierten Radikale gewinnen, sowie durch Korrelation der Kopplungskonstanten, welche an einer Reihe chemisch ähnlicher Substanzen gefunden werden. Dieses Verfahren sei an einer Auswahl substituierter Diene skizziert. Tabelle 4 gibt in Spalte 1 das untersuchte Dien, in Spalte 2 die beobachteten Kopplungskonstanten an. Bei 1,3-Butadien und 4-Methyl-1,3-butadien werden je eines, bei den beiden anderen Dienen je zwei Radikale beobachtet. In Analogie zur bekannten Chemie des H-Atoms wird nun vermutet, das Myonium nur an den Enden des Diensystems addiert, so dass jeweils myoniumsubstituierte Allylradikale entstehen. Hiermit sind die Grösse der beobachteten Konstanten A_μ und ihre nur geringe Variation mit der Diensubstitution gut verträglich, so dass das für Butadien gefundene Radikal wahrscheinlich die Struktur



hat. Aus den bekannten ESR-Daten des H-analogen Radikals wird geschlossen, dass eine einfache Methylsubstitution in den Positionen 1 und 3 des Allylgerüsts infolge hyperkonjugativer Effekte auf die Spinpopulationsverteilung die Konstante A_μ um 9,6 bzw. 5,8 MHz verringern sollte, während zweifache Methylsubstitution eine Abnahme um 15,4 MHz bewirkt. Damit werden für 1,3-Pentadien, Isopren und 4-Methylpentadien bei Myoniumaddition je ein Radikal mit Aufspaltungen von 182,5, 178,7 und 172,9 MHz erwartet, welche offenbar auch auftreten und die in Tabelle 4 angegebene Zuordnung sehr wahrscheinlich machen. Durch weitere Vertreter der Reihe wurde sie bis zur Sicher-

Tabelle 4: Myoniumsubstituierte Allylradikale

Dien	A_μ (MHz)	Additionsposition	Häufigkeit
	188.3		100 %
	182.7		64 %
	169.0		36 %
	180.7		54 %
	199.5		46 %
	174.1		100 %

heit erhärtet [21]. In Systemen, welche zur Bildung mehrerer Radikale führen, geben die relativen Amplituden der Radikalsignale direkt die relativen Radikalbildungshäufigkeiten und damit die relativen Additionskonstanten von Myonium an. Ein Vergleich der Selektivität von Myonium mit der anderer Wasserstoffisotope wurde bisher für Diene (Tabelle 4), methyl- und fluorsubstituierte Aromaten durchgeführt und deutet auf grosse Ähnlichkeit des Additionsverhaltens hin. Genauere Untersuchungen sind jedoch noch im Gange. Nach der Identifizierung der myoniumsubstituierten Radikale ist ein detaillierter Vergleich ihrer Kopplungskonstanten A_μ mit den entsprechenden Parametern A_H der H-analogen Spezies möglich. Hätten die Radikale absolut identische, starre Strukturen, so sollte das Verhältnis A_μ/A_H durch das Verhältnis der magnetischen Momente von Myon und Proton gegeben sein, welches 3,18 beträgt. (Tabelle 1). Experimentell gefundene Werte weichen von diesem Verhältnis zum Teil beträchtlich ab [8–10], was durch dynamische Isotopieeffekte zu erklären ist: Mittels ESR oder μ SR gemessene Hyperfeinkopplungskonstanten sind stets statistische Mittelwerte von Ensembles von Radikalen in verschiedenen Schwingungs-, Rotations- oder Konformationszuständen. Die Energie der Kernbewegungen eines Moleküls hängt nun von den Massen der Kerne

ab, ist also für myonium- und H-substituierte Radikale verschieden.

Eine quantitative Behandlung des hieraus folgenden Effekts bedingt vollständige Normalschwingungsanalysen und entsprechende Mitteilungen für jeden betrachteten Einzelfall. Sie sind bisher nur auf das Cyclohexadienylradikal ($C_6H_6Mu\cdot$ und $C_6H_7\cdot$) durchgeführt worden [22]. Für viele Radikale kann der Isotopieeffekt aber auch qualitativ leicht gedeutet werden: Aufgrund der kleineren Masse des Myoniums haben die Schwingungen einer Mu-R-Gruppe in einem Radikal höhere Energien und Amplituden als die einer entsprechenden H-R-Gruppe. Dies bewirkt, dass im Schwingungsmittel Myonium ein im Vergleich zum H-Atom anspruchsvollerer Substituent ist. Dies führt zur Verschiebung von Konformerengleichgewichten. Im planaren tert.-Butylradikal $XCH_2\dot{C}(CH_3)_2$ ist für $X = H$ die innere Rotation um die $CH_3-\dot{C}$ -Bindung praktisch ungehindert. Dagegen tritt für $X = Mu$, ähnlich wie bei Einführung einer CH_3 -Gruppe, eine starke Hinderung auf, wobei Konformere bevorzugt werden, in denen Myonium möglichst weit ausserhalb der Ebene des trigonalen Radikalkohlenstoffs liegt [5].

6. Myonen als Sonden in der Radikalreaktionskinetik

In den letzten Jahren hat die Ermittlung absoluter kinetischer Konstanten von radikalischen Reaktionen grosses Interesse gefunden, weil die theoretische Beherrschung vieler technisch wichtiger Prozesse, die über Radikale als Zwischenstufen ablaufen, die Kenntnis dieser Konstanten voraussetzt. So bestimmen zum Beispiel Additionskonstanten von Radikalen an ungesättigte Olefine die Effizienz von Initiations- und Propagationsschritten der radikalischen Polymerisation, während Abstraktions- und Umlagerungsreaktionskonstanten Reaktionsausbeuten dominieren können [23]. Zur direkten Messung der Reaktionsraten werden meist die zeitauflösende Elektronenspinresonanz und die optische Spektroskopie eingesetzt. Diese Methoden eignen sich gut [23] zur Ermittlung der kinetischen Konstanten bimolekularer Radikal-Radikal-Reaktionen vom Typ



oder



Dagegen stellt ihre Anwendung auf Radikal-Molekül-Reaktionen, wie Abstraktionen oder Additionen, sowie auf Umlagerungsprozesse häufig Probleme, weil die Methoden relativ hohe Radikalkonzentrationen erfordern, bei denen die Terminierungen (13) oder (14) stets parallel zu den zu untersuchenden Reaktionen ablaufen. Hierdurch ergeben sich komplexe kinetische Zeitgesetze, aus deren Analyse die gewünschten kinetischen Konstanten nicht immer eindeutig ermittelt werden können.

In den vorhergehenden Kapiteln ist nun gezeigt wor-

den, dass sich in Olefinen, Dienen, Aromaten und anderen ungesättigten Verbindungen nach dem Einfall des Myons sehr rasch myoniumsubstituierte Radikale bilden. Ihre chemische Konstitution ist mit der vieler in der Radikalchemie interessierender kurzlebiger Kohlenwasserstoffradikale identisch. Setzt man nun den Proben Substrate zu, mit denen die Radikale reagieren, oder lagern sie im Zeitbereich des μ SR-Experimentes um, so erhält man, wie oben für Myonium beschrieben, eine Dämpfung des Radikalsignals, aus der sich die Reaktionsrate bestimmen lässt. Terminationsprozesse vom Typ (13) und (14) stören nicht, da sich zu jedem Zeitpunkt der Messung nur ein Radikal in der Probe befindet. Die μ SR bietet somit die Möglichkeit, Prozesse erster oder pseudo-erster Ordnung ohne aufwendige Analysen komplexer Zeitgesetze direkt zu verfolgen. Die Substitution eines H-Atoms im Radikal durch Myonium sollte sich dabei kaum auf die Reaktionskinetik auswirken, wenn, wie bei vielen Prozessen der Fall, das Wasserstoffatom an der Reaktion selbst nicht beteiligt ist.

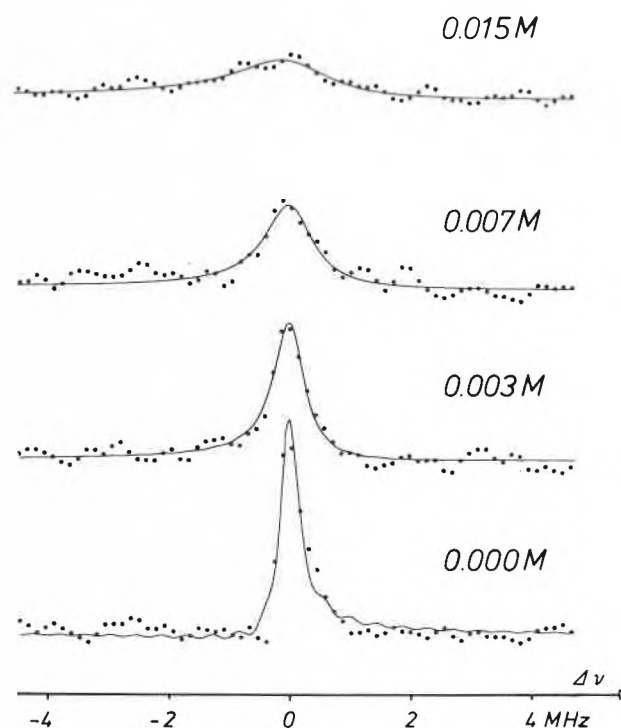


Abb. 10: Eine Linie des Frequenzspektrums von $C_6H_6Mu\cdot$ bei verschiedenen Benzochinonkonzentrationen ($B = 3$ kGauss). Durchgezogen: Beste Anpassung an theoretisch erwartete Linienformfunktionen.

Dieses Konzept, Myonium als Sonde zur Bestimmung kinetischer Konstanten von Radikalreaktionen einzusetzen, wird von uns zur Zeit intensiv verfolgt. Als erstes Beispiel wählen wir die relativ rasch ablaufende Oxidation des myoniumsubstituierten Cyclohexadienylradikals in Benzol durch Elektronentransfer auf p-Benzochinon bei Zimmertemperatur. Abb. 10 zeigt

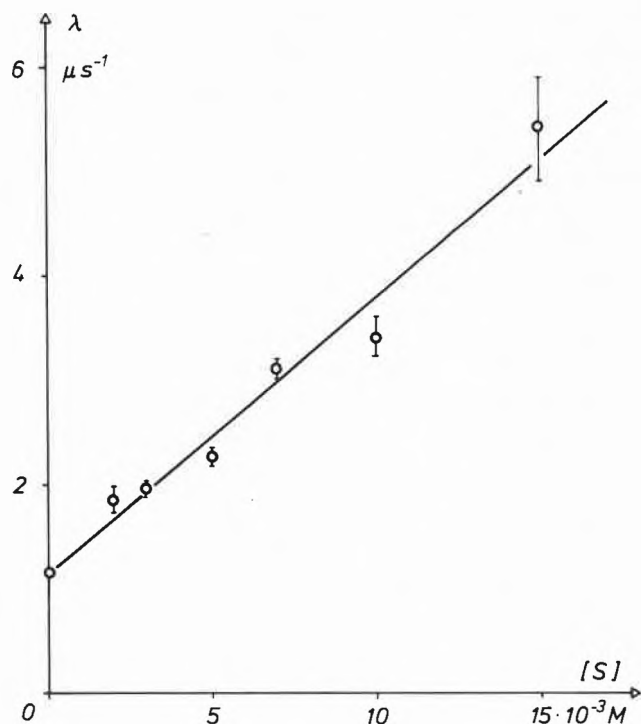


Abb. 11: Bestimmung der Reaktionskonstanten von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Mu}$ mit Benzochinon $[S]$ nach Gleichung (12).

eine Linie des Radikalsignals von Abb. 5 bei verschiedenen Benzochinonkonzentrationen. Offenbar steigt die Linienbreite mit zunehmender Konzentration stark an, was zunehmender Dämpfung infolge zunehmender Reaktionsrate entspricht. Trägt man die durch Anpassung an die experimentellen Punkte im Frequenzraum gewonnene Dämpfungskonstante über der Substratkonzentration auf, so erhält man die in Abb. 10 dargestellte Gerade. Analyse nach Gleichung (12) ergibt die Geschwindigkeitskonstante zu $(2,6 \pm 0,4) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Sie stimmt mit bekannten Konstanten sehr ähnlicher Reaktionen, welche auf konventionellerem Wege gewonnen wurden [24], ausgezeichnet überein. Weitere Ergebnisse liegen zu radikalischen Umlagerungsprozessen und zu Primärschritten bei der radikalischen Polymerisation vor. Über sie wird zu gegebener Zeit zu berichten sein.

Die hier vorgestellten Arbeiten wurden vom Schweizerischen Nationalfonds finanziell unterstützt. Technische Hilfestellung

verdanken wir dem Schweizerischen Institut für Nuklearforschung, Villigen, dem Rechenzentrum der ETH-Z sowie Arbeitsgruppen des Physik-Instituts der Universität Zürich (Prof. W. Kündig), der ETH-Z (PD Dr. A. Schenck) und der Universität Konstanz (Prof. W. Recknagel), mit denen die μSR -Apparatur gemeinsam betrieben wird. Besonderen Dank schuldet der Verfasser dieses Berichts den ehemaligen und gegenwärtigen Mitarbeitern seiner Arbeitsgruppe, Dr. P. W. Percival, Dr. E. Roduner, Dr. J. Hochmann, P. Burkhard, W. Strub und K. Mürger für viele bahnbrechende Ideen und alle experimentellen Resultate.

Referenzen

- 1 K. Crowe, J. Duclos, G. Fiorentini und G. Torelli, Ed.: Exotic Atoms 79, Plenum Press, New York (1980).
- 2 H. J. Ache, Ed.: Positronium and Muonium Chemistry, Adv. Chem. Ser. Vol. 175, American Chem. Soc., Washington (1979).
- 3 J. I. Friedman and V. L. Telegdi, Phys. Rev. 105 (1957) 1681.
- 4 SIN-Projekt R. A. 74-04: Reaction Mechanisms and Reaction Kinetics of Muonium and Muonic Radicals in Solution, durchgeführt von Mitarbeitern des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Zürich in Zusammenarbeit mit Physik-Institut, Universität Zürich, Laboratorium für Hochenergiephysik, ETH-Z, University of Glasgow und IKO, Amsterdam.
- 5 F. N. Gygax, W. Kündig und P. F. Meier, Ed.: Muon Spin Rotation, North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1979).
- 6 H. Fischer: Proc. 7th Intern. Conf. on High Energy Physics, Birkhäuser Verlag Basel, 1978, p. 395 ff.
- 7 P. W. Percival, H. Fischer, M. Camani, F. N. Gygax, W. Rüegg, A. Schenck und H. Graf: Chem. Phys. Letters 39 (1976) 333.
- 8 E. Roduner, P. W. Percival, D. G. Fleming, J. Hochmann und H. Fischer: Chem. Phys. Letters 57 (1978) 37.
- 9 E. Roduner und H. Fischer: Chem. Phys., 54 (1981) 261.
- 10 E. Roduner, G. A. Brinkman, P. Burkhard, P. W. F. Louwrier und H. Fischer: Radiochimica Acta, im Druck.
- 11 P. W. Percival, E. Roduner und H. Fischer: Chem. Phys. Letters 47 (1977) 11.
- 12 E. Roduner, P. W. Percival, H. Fischer, M. Camani, F. N. Gygax and A. Schenck: Proc. Internl. Conf. on Mesic Molecules, Dubna, UdSSR, 1977, p. 326 ff.
- 13 E. Roduner: Dissertation, Universität Zürich 1979.
- 14 J. N. Connor, W. Jakubetz und J. Manz: Chem. Phys. 28 (1978) 219.
- 15 E. Roduner: Hyperfine Interactions 6 (1979) 413.
- 16 P. W. Percival, E. Roduner und H. Fischer: in [2], p. 335 ff.
- 17 Y. Ito, B. W. Ng, Y. C. Jean und D. C. Walker: 2nd Intern. Conf. on Muon Spin Rotation, Vancouver, Canada, August 1980.
- 18 E. Roduner: priv. Mitteilung.
- 19 P. W. Percival, E. Roduner und H. Fischer: Chem. Phys. 32 (1978) 353.
- 20 P. W. Percival: Hyperfine Interactions 6 (1979) 373.
- 21 W. Strub: Diplomarbeit, Universität Zürich (1980).
- 22 K. Mürger: Diplomarbeit, Universität Zürich (1980).
- 23 J. K. Kochi, Ed.: «Free Radicals», Wiley, New York (1973).
- 24 S. Steenken und N. Y. Raghavan: J. Phys. Chem. 83 (1979) 3101.