

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



22/12-75

P14 - 8937

П-312

3554/2-75

В.И.Петрухин, В.М.Суворов, И.А.Ютландов

К ВОПРОСУ  
О СВЯЗИ МЕХАНИЗМОВ ЗАХВАТА  $\pi^-$ -МЕЗОНОВ  
СВЯЗАННЫМ ВОДОРОДОМ  
И РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

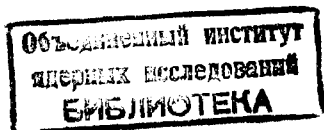
1975

P14 - 8937

В.И.Петрухин, В.М.Суворов, И.А.Ютландов

К ВОПРОСУ  
О СВЯЗИ МЕХАНИЗМОВ ЗАХВАТА  $\pi^-$ -МЕЗОНОВ  
СВЯЗАННЫМ ВОДОРОДОМ  
И РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Направлено в **ЖЭТО**



### Summary

A critical analysis is presented of the paper by V.I. Goldansky, N.N. Zatsepina, I.F. Tupitsin and N.I. Kholodov (DAN SSSR, 216, 1250 (1974))<sup>/1/</sup> deducing analogy between the mechanism of negative pion capture by bound hydrogen and that of radiation-chemical reactions. The groundlessness of this analogy is supported by the following remarks.

1. The correlation between the coefficients  $Q$  and the radiation-chemical parameters  $G(H_2)$  and  $J$  indicate not the identity of the pion capture and radiation-chemical reaction mechanism but the dependence of both  $Q$  and  $G(H_2)$ ,  $J$  on the chemical bond energy  $E$  (Fig. 1.).

2. The inadditivity in the pion capture probability "at the accumulation of hydrogen in the molecules of aromatic and saturated compounds" observed by the authors<sup>/1/</sup> results from the incorrect use of the literature data (Fig. 2).

3. The inadditive decrease in the pion capture probability at replacing  $H_2O$  and  $NH_3$  by  $H_2O_2$  and  $N_2H_4$ , respectively, is explained by the induction effect and not by the attachment of  $\pi^-H^+$  mesic atoms to multiple bonds (in the above compounds there is no one).

4. The data showing, in the authors' opinion<sup>/1/</sup> some "external isotope transfer" in the mixture  $C_6H_6 + C_6D_6$  and in  $C_6H_xD_{6-x}$  are statistically unreasoned (see , the Table ).

В работе В.И. Гольданского, Н.Н. Зацепиной, И.Ф. Тупицына и Н.И. Холодова<sup>/1/</sup> было сделано утверждение об аналогичности механизмов мезонно-химических и радиационно-химических реакций. Авторы попытались использовать эту аналогию для объяснения некоторых особенностей захвата пионов химически связанным водородом. Внимательное рассмотрение этой попытки вынуждает нас сделать следующие замечания.

1. Вывод об аналогичности механизмов авторы<sup>/1/</sup> делают прежде всего на основании существования линейной корреляции между коэффициентами  $\alpha_{H-Z}$  /характеризующими вероятность  $W$  захвата  $\pi^-$ -мезонов водородом и связанными с распределением плотности электронов связи  $H-Z$  /, с одной стороны, и величинами радиационно-химического выхода водорода  $G(H_2)$  или относительными интенсивностями ионов  $J$ , возникающих при электронном ударе, - с другой.

В этой связи заметим, что существование линейной зависимости между величинами  $\alpha_{H-Z}$  и  $J$ , на которую указывается в работе<sup>/1/</sup>, по меньшей мере, сомнительно. Статистический анализ соответствующих данных /рис. 2 работы<sup>/1/</sup>/ показывает, что линейная зависимость  $\alpha_{H-Z}$  от  $J$  не имеет места. /Ошибки коэффициентов соответствующей зависимости рассчитаны в работе<sup>/1/</sup> неверно и занижены в 3-4 раза/. Не исключено, что отсутствие линейной связи частично связано с неудачным выбором веществ: используются данные для пар соединений  $H_2O$  и  $H_2O_2$ ,  $NH_3$  и  $N_2H_4$ , в которых велико влияние индукционного эффекта /см. ниже пункт 3/. Что касается метана, то использованная для него величина  $\alpha$ , как и в случае этана и этилена, получена по формулам /см.

соответствующее примечание в работе <sup>/1/</sup> /, не имеющим ни теоретического, ни экспериментального обоснования. Вторая зависимость  $\alpha_{H-Z}(G)$ , является более обоснованной, хотя конкретный вид ее может несколько измениться, когда будут измерены вероятности захвата  $W$  в метане, этане и этилене и использованы опубликованные <sup>/8-10/</sup> данные по бензолу.

Наличие корреляций между величинами  $\alpha$ ,  $J$ ,  $G$ , на наш взгляд, скорее свидетельствует не об аналогичности механизмов, а о том, что все эти величины зависят от такой фундаментальной характеристики химической связи, как ее энергия. Так, представляется естественным, что ослабление связи должно приводить, вообще говоря, к снижению радиационной стойкости вещества, т.е. к увеличению  $G(H_2)$  и  $J$ . Далее, известно, что коэффициент  $\alpha_{H-Z}$  должен расти с ростом плотности электронов в окрестности атома водорода <sup>/2/</sup>, т.е. с ослаблением прочности связи  $H-Z$ . В качестве иллюстрации этого утверждения на *рис. 1* изображена

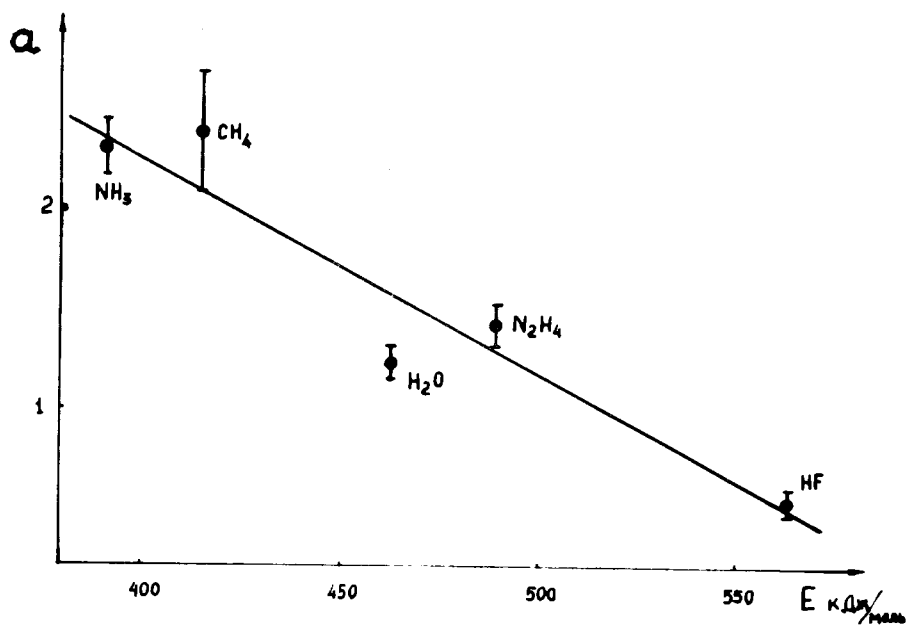


Рис. 1. Зависимость между коэффициентами  $\alpha_{H-Z}$  и энергией химической связи  $E$ .

зависимость  $\alpha_{H-Z}$  для некоторых гидридов второго периода от энергии химической связи  $E$  <sup>/3,4/</sup>, описываемая уравнением

$$\alpha_{H-Z} = (6,80 \pm 1,10) - (0,0113 \pm 0,0024) E. \quad /1/$$

Любопытно отметить, что разница в энергиях связи  $N-H$  в аммиаке и гидразине составляет 98 кДж/моль. При этом обе точки /и для  $NH_3$  и для  $N_2H_4$  / хорошо укладываются в линейную зависимость <sup>/1/</sup>.

2. В работе <sup>/1/</sup> "общностью механизмов мезонно-химических\* и радиационно-химических реакций" пытаются объяснить эффект неаддитивности вероятности захвата  $\pi^-$ -мезонов "при накоплении водорода в молекулах ароматических и насыщенных соединений". На самом деле такого эффекта нет. Как очевидно из рассмотрения данных *табл.* и *рис.* 3 работы <sup>/1/</sup>, утверждение о неаддитивности, к тому же статистически не обоснованное, зависит в основном от значения  $\alpha_{H-Z}$  для бензола. Для последнего приведены четыре значения -  $1,39 \pm 0,18$ ;  $1,36 \pm 0,13$ ;  $1,15 \pm 0,06$ ;  $0,87 \pm 0,05$  и даны ссылки на девять работ <sup>/5-13/</sup>. При ближайшем рассмотрении оказалось, что три из них не содержат данных по бензолу <sup>/5,6,7/</sup>, в четырех даны значения  $\alpha$ , равные  $0,98 \pm 0,08$  <sup>/8,9,10/</sup> и  $1,00 \pm 0,12$  <sup>/11/</sup>. Из двух других <sup>/12,13/</sup> следуют значения  $\alpha$   $1,39 \pm 0,18$  и  $1,36 \pm 0,13$ , но не для бензола, а для полистирола, т.е. являются усредненными по значениям  $\alpha$  для ароматического и парафинового рядов углеводородов, и, следовательно, не могут быть использованы в проводимом анализе. Если взять последнее, самое достоверное наше значение  $\alpha_{C_6H_6} = 0,98 \pm 0,08$  <sup>/10/</sup>, то получается хорошая линейная зависимость между  $\alpha_{H-Z}$  и степенью кратности связей в цикле  $K/\%$  /см. *рис. 2/*:

\* Само понятие мезонно-химической реакции не является корректным. Правильнее говорить о захвате мезонов ядрами химически связанного водорода. Этот процесс неплохо описывается моделью больших мезомолекул <sup>/6/</sup>.

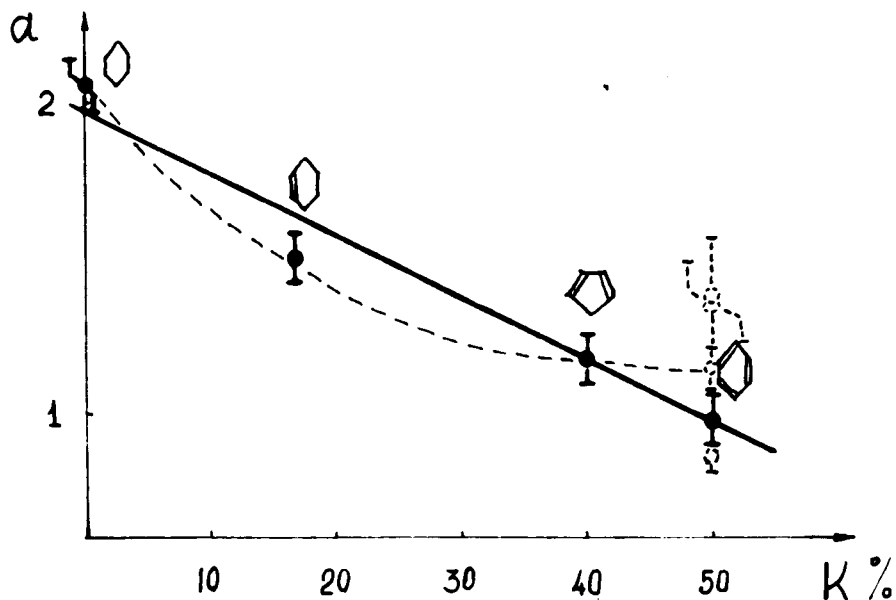
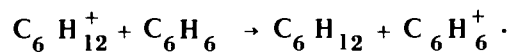


Рис. 2. Зависимость между коэффициентами  $\alpha_{H-Z}$  и степенью кратности связей в циклах / K %/. Пунктир воспроизводит рис. 3 работы /1/.

$$\alpha_{H-Z} = (1,98 \pm 0,09) - (0,021 \pm 0,003)K.$$

В радиационной химии действительно наблюдается неаддитивность выхода продуктов радиолиза в смесях, например, бензола и циклогексана: бензол подавляет распад циклогексана /14/. "Защитное действие" бензола в смеси связано в основном, согласно существующим в радиационной химии воззрениям, с процессами передачи заряда:



Такой процесс возможен из-за значительной разницы в потенциалах ионизации циклогексана /11,00 эВ/ и бензола /9,24 эВ/. Этот механизм подтверждается также малыми отклонениями от аддитивности в выходе продуктов радиолиза смеси бензол-циклогексен из-за близости их потенциалов ионизации /9,24 эВ и 9,20 эВ/. Весьма

трудно представить себе, как этот механизм может работать в рассматриваемом случае, т.е. не в смеси, а в чистом веществе /в молекуле/.

3. В отличие от рассмотренного выше случая, неаддитивное уменьшение вероятности захвата  $\pi^-$ -мезонов при переходе от мономеров  $H_2O$  и  $NH_3$  к их димерам  $H_2O_2$  и  $N_2H_4$  реально существует. Но попытка объяснить этот эффект присоединением  $\pi^-H^+$ -мезоатома по кратным связям вряд ли состоятельна:  $H_2O_2$  и  $N_2H_4$  кратных связей не содержат. Уменьшение же вероятности захвата  $\pi^-$ -мезонов можно легко объяснить индукционным эффектом /15/. Для этого следует рассматривать  $H_2O_2$  как продукт замещения одного атома водорода в молекуле воды на гидросогруппу  $OH$ , а  $N_2H_4$  - как продукт замещения одного атома водорода в аммиаке на аминогруппу  $NH_2$ . В обоих случаях мы замещаем атом водорода /по принятой в наших работах шкале индукционная константа водорода  $\sigma_I^H = 0$ / на группы с большими индукционными константами:  $\sigma_I^{OH} = 0,25$ ,  $\sigma_I^{NH_2} = 0,10$  /8/. В этом случае должно происходить увеличение электронной плотности на связях  $O-O$  и  $N-N$  и, соответственно, уменьшение электронной плотности на связях  $H-O$  и  $H-N$ . Неудивительно поэтому, что значения  $\alpha_{H-Z}$  для  $H_2O_2$  и  $N_2H_4$  оказались достаточно малы.

4. Наконец, в работе /1/ авторы пишут об обнаружении ими "внешнего изотопного перехвата" в смеси  $C_6H_6 + C_6D_6$  и в соединении  $C_6H_xD_{6-x}$ . Процесс перехвата  $\pi^-$ -мезонов другими атомами, в том числе и атомами дейтерия, известен давно /16,17/ и не нуждается в новом названии, тем более, что авторы не касаются механизмов ни "внешнего . . . перехвата", ни альтернативного ему "внутреннего . . . перехвата".

Далее, неверно утверждение /1/ о том, что перехват в смеси  $C_6H_6 + C_6D_6$  и в соединении  $C_6H_xD_{6-x}$  в два раза более интенсивен, чем в смесях  $H_2 + D_2$  и  $H_2O + D_2O$ . В приводимой таблице величина  $\epsilon^*$  /подавление/ - отношение экспериментально измеренной вероятности захвата к ожидаемой в предположении, что перехват на атомы

дейтерия не происходит ( $W_{\text{ожд.}} = W_{\text{C}_6\text{H}_6} \frac{1 - C_D}{100\%}$ ,  $C_D$  - концентрация дейтерия в атомарных процентах/;  $\epsilon$  - подавление из-за перехвата на дейтерии, рассчитанное по данным для смесей  $\text{H}_2 + \text{D}_2$  и  $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ <sup>17,18/</sup>. Как видно из таблицы, различие в интенсивностях перехвата составляет около 20% и не является статистически значимым.

Таблица

Вещество	$\epsilon^*$	$\epsilon$	$\epsilon/\epsilon^*$
$\text{C}_6\text{H}_x\text{D}_{6-x}$ /52,5 ат. % D/	$0,68 \pm 0,06$ <sup>8/</sup>	$0,84 \pm 0,05$	$1,24 \pm 0,13$
$0,58\text{C}_6\text{H}_6 + 0,42\text{C}_6\text{D}_6$	$0,72 \pm 0,08$ <sup>8/</sup>	$0,87 \pm 0,05$	$1,21 \pm 0,15$

Таким образом, привлечение механизмов радиационно-химических реакций для объяснения рассмотренных примеров недостаточно обосновано в работе<sup>1/</sup>, не является в настоящее время необходимым и не способствует прояснению проблемы.

В заключение авторы искренне благодарят В.Н.Покровского за полезные обсуждения.

#### Литература

1. В.И.Гольданский, Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Н.И.Холодов. ДАН СССР, 216, 1250 /1974/.
2. З.В.Крумштейн, В.И.Петрухин, Л.М.Смирнова, В.М.Суворов, И.А.Ютландов. ОИЯИ, P12-5224, Дубна, 1970.
3. Л.Полинг. Общая химия, М., Мир, 1974.
4. Успехи масс-спектрометрии, Сб. статей под редакцией Уолдрена, М., ИИЛ, 1963.
5. Л.И.Пономарев. Доклад в сб. "Труды IV Международной конференции по физике высоких энергий и структуре ядра". Дубна, 1971, стр. 393.

6. С.С.Герштейн, В.И.Петрухин, Л.И.Пономарев, Ю.Д.Прокошкин. УФН, 97, 3 /1969/.
7. В.И.Петрухин, Доклад в сб. "Труды IV Международной конференции по физике высоких энергий и структуре ядра". Дубна, 1971, стр. 413.
8. В.И.Гольданский, Н.Н.Зацепина, В.И.Петрухин, В.Е.Рисин, В.М.Суворов, И.Ф.Тупицын, Н.И.Холодов, И.А.Ютландов. ДАН СССР, 214, 1105 /1974/.
9. В.И.Гольданский, Н.Н.Зацепина, В.И.Петрухин, В.Е.Рисин, В.М.Суворов, И.Ф.Тупицын, Н.И.Холодов, И.А.Ютландов. ДАН СССР, 214, 1337 /1974/.
10. З.В.Крумштейн, В.И.Петрухин, В.Е.Рисин, Л.М.Смирнова, В.М.Суворов, И.А.Ютландов. ЖЭТФ, 65, 455 /1973/.
11. З.В.Крумштейн, В.И.Петрухин, Л.И.Пономарев, Ю.Д.Прокошкин. ЖЭТФ, 54, 1690 /1968/.
12. M.Charbe, P.Depommier, J.Heintze, V.Sorgel, Phys. Lett., 5, 67 (1963).
13. D.Bartlett, S.Devons, S.L.Meyer, J.L.Rosen. Phys. Rev., 136B, 1452 (1964).
14. С.Я.Пшежецкий. Механизм радиационно-химических реакций. НТИХЛ. М., 1962.
15. Л.Вильгельмова, П.Зимрот, В.И.Петрухин, В.Е.Рисин, Л.М.Смирнова, В.И.Суворов, И.А.Ютландов. ЖЭТФ, 65, 24 /1973/.
16. В.И.Петрухин, Ю.Д.Прокошкин, В.М.Суворов. ЖЭТФ, 55, 2173 /1968/.
17. В.И.Петрухин, Ю.Д.Прокошкин. ЖЭТФ, 56, 501 /1969/.
18. В.И.Петрухин, В.Е.Рисин, В.М.Суворов. ЯФ, 19, 626 /1974/.

Рукопись поступила в издательский отдел  
4 июня 1975 года.