

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



C 346.49  
K-309

22/xi-76

P15 - 10018

А.К.Качалкин, З.В.Крумштейн, В.И.Петрухин,  
В.М.Суворов, Д.Хорват, И.А.Ютландов

4675/2-76

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ  
НА ЭЛЕКТРОННУЮ ПЛОТНОСТЬ  
У ПРОТОНА В ВОДЕ

**1976**

P15 - 10018

А.К.Качалкин, З.В.Крумштейн, В.И.Петрухин,  
В.М.Суворов, Д.Хорват, И.А.Ютландов

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ  
НА ЭЛЕКТРОННУЮ ПЛОТНОСТЬ  
У ПРОТОНА В ВОДЕ

В работах <sup>1,2/</sup> нами была установлена связь между вероятностью  $W$  ядерного захвата  $\pi^-$ -мезонов связанным водородом и физико-химическими величинами, характеризующими состояние электронной оболочки атома связанного водорода. Этими опытами было показано, что, изучая захват  $\pi^-$ -мезонов водородом химических соединений, можно получить сведения об электронной плотности у протона.

Особенностью водорода является его способность образовывать водородные связи  $Z-H...Z'$ , когда водород образует ковалентную связь с одним атомом  $Z$  и вступает во взаимодействие с другим атомом  $Z'$  соседней или той же молекулы <sup>3/</sup>. По современным представлениям, водородная связь  $Z-H...Z'$  образуется в случае, когда атом  $Z'$  имеет свободную электронную пару и может выступать в роли акцептора протона. Группа  $Z-H$  при образовании водородной связи является донором протона. Как известно, образование водородной связи сопровождается изменением физико-химических характеристик вещества /температуры кипения, теплоты испарения, спектра частот инфракрасных колебаний связи  $Z-H$  и т.д./. Однако по этим изменениям не удастся однозначно судить о характере изменения электронной плотности у протона. Даже в случае наиболее прямого метода изучения водородных связей по рассеянию рентгеновских лучей возникают трудности, связанные с тем, что электронная плотность у протона мала по сравнению с электронной плотностью связанного с ним атома. Предельный для этого метода атом, на фоне которого можно изучать распределение электронной плотности связи  $Z-H$ , есть

атом углерода<sup>/4/</sup>. Зафиксированные методом ЯМР химические сдвиги, обусловленные диамагнитным экранированием протона электронами, до сих пор не удается однозначно интерпретировать<sup>/5/</sup>.

Среди соединений, имеющих водородные связи, наиболее изученной является вода. Существуют указания на то, что O-H...O связи воды разрушаются при нагревании. По данным рентгеноструктурного анализа вода, нагретая свыше 200° C, теряет свойства ассоциированной жидкости, углы связей O-H...O оказываются случайно распределенными<sup>/6/</sup>.

#### Постановка эксперимента

Измерения были выполнены на пучке  $\pi^-$ -мезонов с энергией 80 МэВ синхроциклотрона ОИЯИ. Захват  $\pi^-$ -мезонов связанным водородом идентифицировался по реакции перезарядки



в  $p\pi^-$ -мезоатоме, образующемся на связанном водороде. На опыте измерялись скорости счета пар  $\gamma$ -квантов, образующихся по реакции /1/ в "холодной" /25° C/ и нагретой до 220° C воде. Мерой изменения вероятности захвата  $W$  служила величина  $P$ , равная

$$P = \frac{n_{\gamma\gamma}(220^\circ C) - n_{\gamma\gamma}(25^\circ C)}{n_{\gamma\gamma}(25^\circ C)}, \quad /2/$$

где  $n_{\gamma\gamma}$  - скорость счета пар  $\gamma$ -квантов, нормированная на число остановившихся  $\pi^-$ -мезонов. Величина  $P$  вычислялась с учетом уменьшения числа остановок в нагретой воде из-за уменьшения тормозной толщины воды в мишени в результате температурного расширения при нагревании до 220° C. Чтобы исключить возможные ошибки измерений, связанные с определением числа остановок пионов в воде, измерения были выполнены с мишенями двух тормозных толщин  $\Delta_1 = 1,35 \text{ г/см}^2 \text{ C}$  /углерода/ и  $\Delta_2 = 3,78 \text{ г/см}^2 \text{ C}$ . Разброс  $\pi^-$ -мезонов по пробегу

в наших опытах составлял  $2,4 \text{ г/см}^2 \text{ C}$ . Для измерений были использованы плоские мишени высокого давления /до ~50 атм/ из нержавеющей стали. Температура мишени измерялась с помощью медь-константановой термопары.

#### Результаты измерений. Обсуждение

Полученные нами величины  $P$  даны в табл. 1.

Таблица 1

$\Delta, \text{ г/см}^2 \text{ C}$	$P$
1,35	$0,161 \pm 0,032$
3,78	$0,170 \pm 0,041$
	$< 0,164 \pm 0,026 >$

Как видно из таблицы, переход к нагретой до 220° C воде сопровождается увеличением на 16% вероятности захвата  $W$   $\pi^-$ -мезонов водородом молекул воды, откуда следует, что ковалентность связи O-H в нагретой воде больше, чем в холодной.

Наш вывод об увеличении электронной плотности у протона воды при разрушении водородных связей находится в согласии с результатами работы<sup>/7/</sup>, и в противоречии с выводами работы<sup>/5/</sup>, полученными на основе изучения спектров ЯМР. В этой связи следует упомянуть о сложности интерпретации химических сдвигов ЯМР, которые могут не находиться в прямой связи с электронным окружением протона. Действительно, химические сдвиги в ряду  $\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{HF}$  изоэлектронных молекул примерно постоянны, в то время как степень ионности связи в этих молекулах существенно меняется<sup>/8/</sup>.

Таким образом, нами зафиксировано увеличение вероятности захвата  $\pi^-$ -мезонов водородом воды при разрушении водородных связей. Знак эффекта указывает на то, что ковалентность связей O-H воды при разрушении водородных связей O-H...O увеличивается.

## Литература

1. З.В.Крумштейн и др. ЖЭТФ, 65, 455 /1973/.
2. М.Е.Кост и др. ОИЯИ, Р14-8997, Дубна, 1975.
3. F.Franks. Ed. "Water. A Comprehensive Treatise"; vol. 1. Plenum Press, New York-London, 1973.
4. Р.Л.Баринский, В.И.Нефедов. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. "Наука", М., 1966.
5. Дж.Эмсли, Дж.Финей, Л.Сатклиф. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. "Мир", М., 1968, т. I, стр. 506.
6. Изд.<sup>3/</sup> стр. 332 и 513.
7. Изд.<sup>3/</sup> стр. 216.
8. W.G.Schneider, H.J.Bernstein, J.A.Pople. J.Chem.Phys., 28, 601 (1958).

Рукопись поступила в издательский отдел  
4 августа 1976 года.