

Член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ, Н. Н. ЗАЦЕПИНА,  
И. Ф. ТУПИЦЫН, Н. И. ХОЛОДОВ

О СВЯЗИ МЕХАНИЗМОВ  $\pi^-$ -МЕЗОННОГО ВОДОРОДНОГО  
ЗАХВАТА И РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Картина динамики высоковозбужденных состояний мезонных атомов и молекул является в настоящее время предметом оживленной дискуссии (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). В соответствии с (<sup>1</sup>) поведение отрицательных мезонов на стадии молекулярной или атомной локализации в веществе можно уподобить в зависимости от их энергии поведению быстрых электронов или нуклеофильных агентов. Исходя из этого следует ожидать определенного сходства между процессами локализации отрицательных мезонов и элементарными актами, характерными для радиационно-химических реакций, взаимодействий, вызываемых электронным ударом, и нуклеофильных процессов с участием «сухих» или сольватированных электронов.

В настоящей работе на ряде примеров прослеживается существование такого сходства, а также делается попытка использования представлений, существующих в радиационной химии, для интерпретации некоторых структурных и изотопных эффектов, проявляемых при захвате  $\pi^-$ -мезонов ядрами водорода в различных классах органических и неорганических соединений.

Таблица 1

№№	Соединение	$W_{\text{ВРСН}} \cdot 10^{+3} *$	$\alpha_{\text{H-Z}}$	$G(\text{H}_2) **$	$I, \% **$
1	$\text{C}_6\text{H}_6$	$4,50 \pm 0,22$ ( <sup>2, 6-9</sup> )	$1,15 \pm 0,06$	0,04	
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$5,35 \pm 0,20$ ( <sup>10</sup> )	$1,25 \pm 0,05$	0,13	
3	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$5,48 \pm 0,31$ ( <sup>11</sup> )	$1,18 \pm 0,07$		
4	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$6,60 \pm 0,80$ ( <sup>2, 9</sup> )	$1,27 \pm 0,16$	0,8	
5	$\text{п-С}_6\text{H}_{10}$	$9,05 \pm 0,47$ ( <sup>11</sup> )	$1,50 \pm 0,08$	1,2	
6	$\text{C}_2\text{H}_4$	$10,2 \pm 1,2$ ***	$1,5 \pm 0,2$	1,3	
7	изо- $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$	$11,30 \pm 0,50$ ( <sup>8</sup> )	$1,80 \pm 0,08$	2,5	
8	$\text{н-}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$	$10,60 \pm 0,50$ ( <sup>8</sup> )	$1,69 \pm 0,08$	2,7	
9	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$16,60 \pm 0,54$ ( <sup>8</sup> )	$2,13 \pm 0,07$	4,1	
10	$\text{п-С}_6\text{H}_{12}$	$14,30 \pm 0,55$ ( <sup>8</sup> )	$2,06 \pm 0,09$	4,4	
11	$\text{C}_2\text{H}_6$	$19,8 \pm 2,3$ ***	$2,2 \pm 0,3$	5,0	
12	$\text{CH}_4$	$26,4 \pm 3,0$ ***	$2,4 \pm 0,3$	6,5	110
13	$\text{NH}_3$	$14,20 \pm 0,90$ ( <sup>11</sup> )	$2,32 \pm 0,14$		85
14	$\text{N}_2\text{H}_4$	$6,50 \pm 0,50$ ( <sup>2, 9, 11</sup> ) ****	$1,43 \pm 0,11$		71
15	$\text{H}_2\text{O}$	$3,90 \pm 0,26$ ( <sup>2, 7-9</sup> ) ****	$1,24 \pm 0,08$		26
16	$\text{H}_2\text{O}_2$	$0,62 \pm 0,13$ ( <sup>11</sup> )	$0,35 \pm 0,08$		12

\* Данные цитированных авторов согласуются с приведенными значениями экспериментальных вероятностей в пределах ошибок измерений.

\*\* Взяты из (<sup>3-5</sup>).

\*\*\* Значения  $W$  оценены нами по формулам  $W_{\text{CH}_4} = 2W_{\text{CH}_2}^{\text{ВРСН}}$ ,  $W_{\text{CH}_3} = 1,5W_{\text{CH}_2}^{\text{ВРСН}}$ ,  $W_{\text{CH}_2(\text{в } \text{C}_2\text{H}_4)} = 2W_{\text{CH}}^{\text{ВРСН}}$  в предположении аддитивности вероятности водородного захвата  $\pi^-$ -мезонов. Ранее (<sup>8, 12</sup>) соблюдение аддитивности было продемонстрировано для алифатических углеводородов. При вычислениях использовались значения  $W_{\text{CH}_2}^{\text{ВРСН}} = (13,2 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$  для полиэтилена и  $W_{\text{CH}}^{\text{ВРСН}} = (5,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$  для полистирола (<sup>2, 9</sup>).

\*\*\*\* Приведены результаты повторных измерений, выполненных нами с участием В. М. Суворова, В. Е. Рисиана, В. Е. Петрухина, И. А. Ютландова.

Из сопоставления приведенных в табл. 1 коэффициентов  $a_{H-Z}$ , вычисляемых из экспериментальных вероятностей захвата  $W^{\text{экср}}$  (2), с величинами радиационно-химического выхода водорода  $G(H_2)$  и относительными интенсивностями  $I$  ионов, возникающих в результате отщепления атома, молекулы или молекулярного иона водорода при электронном ударе, следует существование линейных зависимостей между ними (рис. 1, 2):

$$a_{H-C} = [1,19 \pm 0,04] + [0,21 \pm 0,02] \cdot G(H_2), \quad (1)$$

$$a_{H-Z} = [0,38 \pm 0,08] + [0,021 \pm 0,002] I. \quad (2)$$

Соблюдение зависимостей (1) и (2) подтверждает аналогию механизмов сравниваемых процессов и позволяет, основываясь на результатах радиационно-химических исследований (3, 4), прийти к выводу о возможности двойственного влияния электронной структуры молекул на вероятности захвата  $\pi^-$ -мезонов связанных водородом: а) в первичных процессах образования высоковозбужденных  $\pi^-H^+$ -мезоатомов с  $10 \leq n_{\pi} \leq 30$  в акте локализации или диссоциативного девозбуждения  $\pi^-$ -мезона\*; б) во вторичных процессах, связанных с взаимодействиями  $\pi^-H^+$ -мезоатомов водорода с веществом.

С точки зрения общности механизмов мезонно-химических и радиационно-химических реакций получает объяснение неоднократно отмечавшаяся неаддитивность вероятности захвата  $\pi^-$ -мезонов при накоплении водорода в молекулах ароматических и насыщенных соединений. Подобная неаддитивность иллюстрируется рис. 3 на примере ряда циклогексан — циклогексен — циклопентадиен — бензол. В случае насыщенных углеводородов энергетически наиболее выгодные каналы локализации или внутримолекулярного девозбуждения  $\pi^-$ -мезонов связаны, по-видимому,

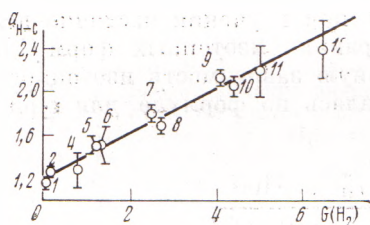


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость между коэффициентами  $a_{H-C}$  и радиационно-химическими выходами  $G(H_2)$

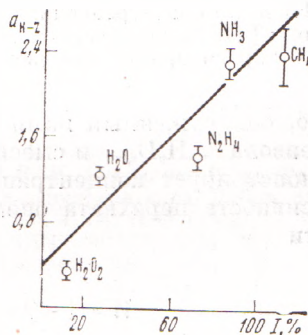


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость между коэффициентами  $a_{H-Z}$  и интенсивностями ионов, образующихся при электронном ударе

с диссоциативным дегидрированием, повышающим вероятность образования свободных  $\pi^-H^+$ -мезоатомов. Эти  $\pi^-H^+$ -мезоатомы вступают в реакции девозбуждения, идущие преимущественно с отрывом водородных атомов. Такие реакции не приводят к перехвату  $\pi^-$ -мезонов тяжелыми атомами  $Z$  и не уменьшают общей вероятности перезарядки  $\pi^-$ -мезонов на ядрах водорода. Напротив, в непредельных и ароматических углеводородах конкурирующие первичные процессы  $\pi^-$ -мезонов, обусловленные их попаданием на  $\pi$ -орбитали двойных связей или ароматической системы, приводят к уменьшению выхода свободных  $\pi^-H^+$ -мезоатомов. На

\* Они сопровождаются специфическими процессами типа Оже-переходов и адiabатического замещения, рассмотренными в (1, 2).

второй стадии здесь преобладают реакции присоединения  $\pi^-H^+$ -мезоатомов по кратной связи и замещения обычных атомов водорода. Они ведут к дополнительному подавлению общей вероятности захвата  $\pi^-$ -мезонов водородом.

Аналогичным образом может быть объяснено неаддитивное уменьшение вероятности захвата при переходе от мономерных молекул типа  $H_2O$ ,  $NH_3$  к их димерам ( $H_2O_2$ ,  $N_2H_4$ ).

Еще одним аргументом в пользу диссоциативного механизма может служить внешний изотопный эффект перехвата  $\pi^-$ -мезонов от водорода

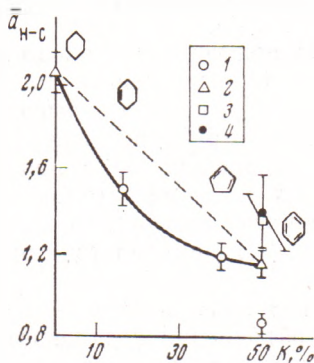


Рис. 3

Рис. 3. Влияние степени кратности  $K$  связей в цикле на вероятность захвата  $\pi^-$ -мезонов водородом. 1 — наши данные (<sup>10</sup>, <sup>11</sup>); 2 — данные З. В. Крумштейна и др. (<sup>2</sup>, <sup>8</sup>, <sup>9</sup>, <sup>12</sup>); 3 — данные М. Шарба и др. (<sup>6</sup>); 4 — данные Д. Бартлета и др. (<sup>6</sup>)

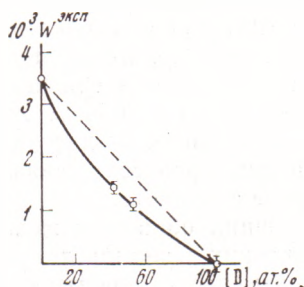


Рис. 4

Рис. 4. Концентрационная зависимость внешнего изотопного эффекта перехвата  $\pi^-$ -мезонов в дейтеробензоле. Пунктирная прямая отвечает случаю отсутствия перехвата

к дейтерию, обнаруженный нами (<sup>10</sup>) при изучении частично дейтерированного бензола  $C_6H_yD_{6-y}$  и смеси крайних изотопных форм  $C_6H_6 + C_6D_6$ . Рис. 4 демонстрирует концентрационную зависимость изотопного эффекта. Интенсивность перехвата оценивалась по формуле для приведенной вероятности

$$W = 1 - Q = \frac{W_{C_6H_yD_{6-y}}^{эсп}}{W_{C_6H_6}^{эсп} \cdot [100 - D]}, \quad (3)$$

где  $Q$  — вероятность дейтериевого перехвата,  $D$  — содержание дейтерия, ат.%. Оценка показывает, что концентрационная зависимость перехвата в бензоле аналогична известной из экспериментов с простыми смесями  $H_2 + Z$  (<sup>13-15</sup>).

Согласно модели «больших мезомолекул», предполагается, что изотопный перехват в химических соединениях или отсутствует вообще (ввиду постулированного преобладания радиационных переходов на  $n_\pi = 1$ ) или имеет место лишь для части  $\pi^-H^+$ -мезоатомов в интервале  $4 \leq n_\pi \leq 8$  \*. В последнем случае перехват также должен быть заведомо меньше, чем в смеси  $H_2 + D_2$ , где он происходит в интервале  $4 \leq n_\pi \leq 30$  (<sup>14</sup>). Однако эксперимент демонстрирует, что при одинаковой относительной концентрации водорода и дейтерия перехват  $\pi^-$ -мезонов в дейтеробензоле происходит примерно в два раза интенсивнее, чем в метиловом спирте (<sup>10</sup>) или

\* Условие  $n_\pi \geq 4$  вытекает из того, что, начиная с  $n_\pi \leq 4$ , при столкновениях над всеми другими процессами преобладает прямое ядерное поглощение  $\pi^-$ -мезона протоном (<sup>16</sup>).

газовой смеси  $H_2 + D_2$  (<sup>15</sup>) и в  $\sim 1,2$  раза интенсивнее, чем в жидкой смеси  $H_2 + D_2$  (<sup>14</sup>).

На основании гипотезы об образовании высоковозбужденных  $\pi^-H^+$ -мезоатомов значительный внешний изотопный эффект в дейтеробензоле может быть интерпретирован как результат присоединения  $\pi^-H^+$ -мезоатомов по кратной связи в кольце и передачи  $\pi^-$ -мезонов от H к D в ходе быстрой химической реакции, т.е. своеобразным кинетическим изотопным эффектом.

Для дальнейшего выяснения роли элементарных стадий в процессах захвата и девозбуждения  $\pi^-$ -мезонов необходимо получить данные по вероятностям захвата в жидких двухкомпонентных системах, а также в газовых смесях типа  $H_2 + M$ , где  $M = C_m H_{2m+2}$ ,  $C_m H_{2m}$ ,  $C_m H_{2m-2}$ ,  $Z_m H_n$ ,  $Z_m H_{n-1} X$  и т. д.

Один из авторов (Н. И. Холодов) весьма признателен В. И. Петрухину, Л. И. Пономареву и И. А. Ютландову за стимулирующие выступления в дискуссии на семинаре Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ в Дубне.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
26 XI 1973

Межведомственный научный центр по биологическим  
испытаниям химических соединений  
Москва

Государственный институт прикладной химии  
Ленинград

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. И. Холодов, В. И. Гольданский, Хим. высоких энергий, т. 8, 175 (1974); Н. И. Холодов, В. И. Гольданский, Препринт ИХФ АН СССР, 1973. <sup>2</sup> Л. И. Пономарев, В кн. Тр. IV Международн. конфер. по физике высоких энергий и структуре ядра, Дубна, 1971, стр. 393; С. С. Герштейн, В. И. Петрухин и др., УФН, т. 97, 3 (1969). <sup>3</sup> С. Я. Пшежецкий, Механизм радиационно-химических реакций, М., 1963. <sup>4</sup> И. В. Верещинский, А. К. Лукаев, Введение в радиационную химию, Изд. АН СССР, 1963. <sup>5</sup> V. H. Dibeler, J. L. Franklin, R. M. Reese, Успехи масс-спектрометрии, ИЛ, 1963. <sup>6</sup> M. Charbe, P. Depommier et al., Phys. Letters, v. 5, 67 (1963); D. Bartlett, S. Devons et al., Phys. Rev., v. 136B, 1452 (1964). <sup>7</sup> A. F. Dunaitsev, V. I. Petrukhin, Yu. D. Prokoshkin, Nuovo Cimento, v. 34, 521 (1964). <sup>8</sup> В. И. Петрухин, В кн. Тр. IV Международн. конфер. по физике высоких энергий и структуре ядра, Дубна, 1971, стр. 431. <sup>9</sup> Э. В. Крумштейн, В. И. Петрухин и др., ЖЭТФ, т. 54, 1690 (1968). <sup>10</sup> В. И. Гольданский, Н. Н. Зацепина и др., Препринт ЛЯП ОИЯИ, Р14-7359, Дубна, 1973. <sup>11</sup> В. И. Гольданский, Н. Н. Зацепина и др., Препринт ЛЯП ОИЯИ, Р14-7361, Дубна, 1973. <sup>12</sup> Э. В. Крумштейн, В. И. Петрухин и др., Препринт ЛЯП ОИЯИ, Р1-6853, Дубна, 1972. <sup>13</sup> В. И. Петрухин, Ю. Д. Прокошкин, В. М. Суворов, ЖЭТФ, т. 55, 2173 (1968). <sup>14</sup> K. Derrick, M. Derrick et al., Phys. Rev., v. 151, 82 (1966). <sup>15</sup> В. И. Петрухин, Ю. Д. Прокошкин, ЖЭТФ, т. 56, 501 (1969). <sup>16</sup> T. V. Day, G. A. Snow, J. Sacher, Phys. Rev., v. 118, 864 (1960).