

X-79

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

14 - 12343

ХОРВАТ

Деже

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ  
И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ  
НА ЗАХВАТ  $\pi^-$ -МЕЗОНОВ  
ЯДРАМИ СВЯЗАННОГО ВОДОРОДА

Специальность 01.04.01 - экспериментальная физика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Дубна 1979

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем  
Объединенного института ядерных исследований.

Научный руководитель

доктор физико-математических наук В.И.Петрухин.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук Л.И.Пономарев,  
кандидат физико-математических наук И.Я.Балац.

Ведущее научно-исследовательское учреждение:

Ленинградский институт ядерной физики АН СССР,  
г. Гатчина, Ленинградской области.

Защита диссертации состоится " \_\_\_\_\_ " 1979 года  
в \_\_\_\_\_ часов на заседании Специализированного совета Д-047.01.03  
при Лаборатории ядерных проблем Объединенного института ядерных  
исследований, г. Дубна, Московской области.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан " \_\_\_\_\_ " 1979 года.

Ученый секретарь Специализированного совета

кандидат физико-математических наук Д.А.Батусов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

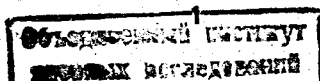
Актуальность проблемы. Экзотические атомы (мезоатомы), в которых роль одного из электронов играет тяжелая, отрицательно заряженная частица (в дальнейшем — мезон), стали в настоящее время новым инструментом экспериментальной физики, в частности, физики элементарных частиц и атомного ядра. Однако, как показал опыт, возможности, возникающие при изучении мезоатомных процессов, далеко не исчерпываются исследованием свойств атомных ядер и элементарных частиц. Ввиду того, что при атомном захвате мезон замещает электрон, при изучении мезоатомов можно получить сведения о распределении электронов в атомах и молекулах. В то же время электроны связи и атомные электроны примерно эквивалентны по отношению к замещению их мезонами, и поскольку электроны химической связи составляют малую долю всех электронов в соединении, изучение химических и твердотельных эффектов при атомном захвате мезонов является, как правило, очень трудным.

Единственным исключением является изучение водородсодержащих систем по захвату  $\Pi^-$ -мезонов ядрами связанного водорода<sup>1/1</sup>. Поскольку в химических соединениях водороду принадлежат только валентные (связывающие) электроны, информация об электронной плотности в атоме водорода, получаемая путем изучения особенностей захвата  $\Pi^-$ -мезонов ядрами связанного с атомом  $Z$  водорода, прямо относится к свойствам химической связи  $Z-H$ .

Настоящая работа является продолжением исследований захвата  $\Pi^-$ -мезонов ядрами связанного водорода, проводящихся в ЛЯП ОИЯИ с 1962 года<sup>2/</sup>. В ней излагаются эксперименты, выполненные в 1975-1978 гг. в Лаборатории ядерных проблем Объединенного института ядерных исследований по изучению влияния физико-химических и твердотельных свойств на вероятность захвата  $\Pi^-$ -мезонов ядрами связанного водорода.

Основная цель настоящей работы — экспериментальное изучение вероятности захвата  $\Pi^-$ -мезонов ядрами связанного в химическом соединении водорода и получение по этим данным информации об электронной плотности в этих атомах водорода.

Научная новизна и практическая ценность. Найдена и частично исследована новая область прикладных наук: изучение электронной структуры водородсодержащих молекул, входящих в сложные химические системы по вероятности захвата остановившихся  $\Pi^-$ -мезонов ядрами связанного водорода. Проведено изучение этим новым ме-



годом изменений электронной плотности в атомах водорода молекул воды вследствие межмолекулярных взаимодействий в воде, водных растворах кислот и солей и в аквакомплексах. Изучено также влияние изменений подвижности атомов водорода на электронную структуру связи металл-водород в гидридах переходных металлов. Показано, что при образовании водородных связей O-H...O в воде и при координации молекул воды в аквакомплексах электронная плотность в атомах водорода существенно уменьшается, в то время как фазовые переходы твердое тело - жидкость и жидкость-газ в воде и резкие (до  $10^{12}$ ) изменения подвижности водорода в гидридах титана и палладия в пределах погрешностей наших экспериментов ( $\sim 10\%$ ) не влияют на электронную плотность в атомах водорода.

При изучении фоновых процессов в данной постановке опыта экспериментально установлены верхние граничные значения для вероятности ядерной перезарядки остановившихся  $\Pi^-$ -мезонов на ядрах элементов C, Al, V, Cu, Zr, Sn, Ta и Pb. Экспериментальные данные обработаны новым методом - совместной аппроксимацией кривых остановок для различных мишеней.

**Апробация работ.** Результаты данной работы докладывались и обсуждались на семинарах Лаборатории ядерных проблем Объединенного института ядерных исследований, на семинарах Центрального института физических исследований АН ВНР (Будапешт), а также на Международном симпозиуме по проблемам мезонной химии и мезомолекулярных процессов в веществе (Дубна, 7-10 июня 1977 г.) и на VII Международной конференции по физике высоких энергий и структуре ядра (Цюрих, 29 августа - 2 сентября 1977 г.).

**Публикации.** Результаты, вошедшие в диссертацию, опубликованы в девяти работах.

**Объем работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения; она содержит 103 страницы, 22 рисунка, 13 таблиц и библиографический список из 93 названий.

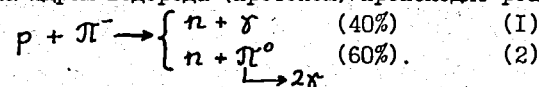
#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** сформулированы задачи, исследуемые в диссертации. **В первой главе** кратко описываются современные представления о поведении попадающих в водородсодержащее вещество отрицательно заряженных пионов и результаты экспериментального изучения зависимости вероятности захвата пионов ядрами связанного в веществе водорода от физико-химических характеристик вещества.

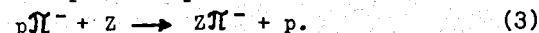
Быстрый мезон со скоростью  $v \sim c$  тормозится в веществе до скоростей внешних атомных электронов  $v/I$ ,  $v \sim \alpha c$ , где  $\alpha$  - постоянная тонкой структуры. При дальнейшем торможении начинает происходить переход из непрерывного спектра в дискретный, то есть захват мезона на высоковозбужденный уровень мезоатома или мезомолекулы. В процессе захвата мезон замещает электрон, который вследствие этого переходит в непрерывный спектр. Вероятность замещения электрона мезоном определяется величиной перекрытия волновых функций мезона и электрона, поэтому атомная орбита мезона должна находиться в окрестности орбиты замещенного электрона  $1/I$ .

В момент захвата мезон находится на высоковозбужденном уровне мезоатома, с которого девозбуждается первоначально за счет эффекта Оже и далее путем радиационных переходов.

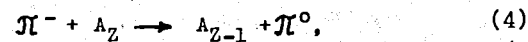
В случае сильно взаимодействующих частиц ( $\Pi^-, K^-, \bar{p}, \dots$ ) ядерный захват мезонов происходит уже с уровней  $nS$ , где  $n \geq 4$ . При захвате  $\Pi^-$ -мезона ядром водорода (протоном) происходят реакции



В смеси элементов H и Z, где атом Z тяжелее водорода, после захвата  $\Pi^-$ -мезона на атомную орбиталь протона, мезоатом  $p\Pi^-$  в высоковозбужденном состоянии блуждает в веществе и сталкивается с другими атомами смеси. При этом с девозбуждением мезоатома  $p\Pi^-$  может конкурировать процесс перехвата  $1/I$



Процессы замедления и атомного захвата мезонов, девозбуждения мезоатомов, перехвата мезонов и их ядерного захвата протекают на несколько порядков величины быстрее, чем самопроизвольный распад отрицательных пионов ( $\tau = 2,6 \cdot 10^{-8}$  сек), поэтому суммарная вероятность реакций (1) и (2) для медленных пионов в водороде практически равна единице. Далее, реакция ядерной перезарядки остановившихся пионов



для всех ядер тяжелее протона (кроме  $^3\text{He}$ ) подавлена  $1/3$  до уровня  $5 \cdot 10^{-5}$ . Таким образом, реакцию (2) можно использовать для идентификации события захвата пиона водородом, при его остановке в водородсодержащем веществе, если зарегистрировать два жестких гамма-кванта ( $E_\gamma \sim 70$  МэВ) от реакции (2).

В начале 60-х годов Л.И. Пономаревым была предложена модель

больших мезомолекул<sup>/1/</sup>. В химическом соединении атом водорода отдает на образование связи Z-H свой единственный электрон. Поэтому в водородсодержащем соединении  $Z_m H_n$  мезоатомы водорода могут образовать только те пионы, которые заместят один из электронов, находящихся на молекулярных орбиталях связи Z-H, т.е. которые попадут на мезомолекулярную орбиталь, образуя "большую мезомолекулу"  $Z_m \Pi H_n$ .

Атомный захват мезонов в модели больших мезомолекул происходит по механизму замещения электрона отрицательно заряженным мезоном. Образующаяся в случае замещения электрона связи Z-H мезомолекулярная орбиталь геометрически близка орбитали замещенного электрона. Таким образом, можно ожидать, что вероятность  $W$  захвата пиона атомом связанного водорода будет связана с распределением плотности валентных электронов на молекулярной орбитали, осуществляющей связь Z-H в молекуле.

Многие экспериментальные наблюдения поддерживают представления о связи вероятности  $W$  с особенностями химической связи водорода и более конкретно с электронной плотностью в атоме водорода. Так, экспериментально показано, что в OH-кислотах вероятность  $W$  уменьшается по мере увеличения кислотности, в самых сильных кислотах наблюдаются подавления больше, чем на порядок величины<sup>/4/</sup>. Для метильных и бензольных производных типа  $CH_3X$  и  $C_6H_5X$  установлена связь между вероятностью  $W$  и индукционными константами  $b_I$ , которые отражают перераспределение плотности электронов связи C-H при введении заместителя X в молекулу<sup>/5/</sup>. Для чистых углеводородов<sup>/6/</sup> вероятность  $W$  оказалась связанной со степенью насыщенности связей C-C, а для гидридов металлов была обнаружена<sup>/7/</sup> корреляция между Z-зависимостью вероятности  $W$  и химической характеристикой связи Z-H.

Во второй главе описаны постановка опыта и процедура измерений и обработки экспериментальных данных. В наших опытах ядерный захват пионов наблюдался по реакции ядерной перезарядки (2). Быстрые пионы ( $E_{\pi^-} \sim 80$  МэВ) тормозились в сцинтилляционных счетчиках  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  и тормозном фильтре  $\Phi$  переменной толщины и попадали в мишень M (см. рис. 1).  $\gamma$ -кванты от распада  $\Pi^0$ -мезонов регистрировались черенковскими спектрометрами полного поглощения  $\chi_1$  и  $\chi_2$ . Использование черенковских спектрометров обеспечивало высокую эффективность регистрации жестких  $\gamma$ -квантов ( $E_{\gamma} \sim 70$  МэВ) при нечувствительности к фону тяжелых заряженных частиц, нейтронов и

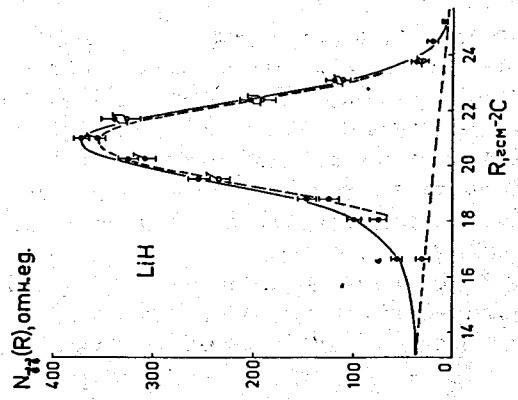


Рис. 2. Скорости счета  $\gamma\gamma$ -совпадений от мишени из LiH (сплошная линия) в зависимости от толщины фильтра R. Пунктирными линиями показан фоновый уровень от перезарядки на лету и кривая остановок  $\Pi^-$ -мезонов.

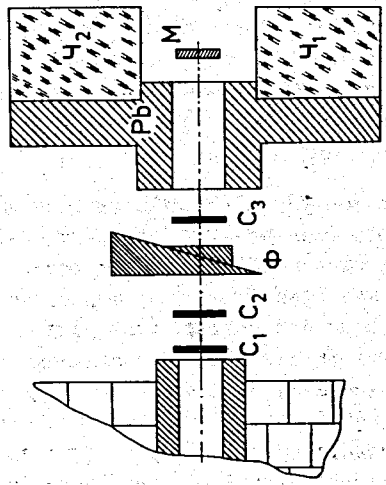


Рис. 1. Схема опыта.  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  - сцинтилляционные счетчики,  $\Phi$  - тормозной фильтр переменной толщины, Pb - заграда из свинца, M - мишень,  $\chi_1$  и  $\chi_2$  - черенковские спектрометры полного поглощения.

испускаемых при радиоактивном распаде ядер электронов и  $\gamma$ -квантов ( $E_{\text{макс}} \sim 20 \text{ МэВ}$ ).

Основным фоновым процессом, ограничивающим минимальную регистрируемую вероятность реакции (2), являлась реакция перезарядки пионов на лету в веществе мишени. Регистрация  $\gamma$ -квантов от перезарядки в материале счетчиков  $C_1, C_2, C_3$  и фильтра  $\Phi$  исключалась с помощью свинцовой защиты спектрометров (см.рис.1). Толщина  $R$  фильтра изменялась при этом в диапазоне  $0-14 \text{ г}\cdot\text{см}^{-2} \text{ С}$  (углерода), достаточном для разделения кривой остановок и пьедестала фона перезарядки на лету (см.рис.2).

На опыте для каждой мишени измерялись скорости счета  $N_{\gamma\gamma}(R)$  совпадений  $\pi^-\gamma\gamma$  в зависимости от толщины фильтра  $R$ . Для водородсодержащих мишеней кривые  $N_{\gamma\gamma}(R)$  имеют пик в максимуме остановок пионов (см.рис.2), в то время как для безводородных мишеней кривые  $N_{\gamma\gamma}(R)$  имеют линейный вид (см.рис.3).

Измерение значения  $W$  производилось относительным методом, путем сравнения скоростей счета  $\pi^0$ -мезонов, образующихся по реакции (2) в мишени  $X$  и стандартной мишени из гидроксида лития ( $\text{LiH}$ ).

Математическая обработка экспериментальных данных выполнялась с помощью программы  $\text{PISHEM}$ . Программа написана на языке  $\text{FORTRAN-4}$  и работает на ЭВМ  $\text{СДС-6500 ОИЯИ}$ .

Для получения значения вероятности  $W$  необходимо определить число остановок пионов в мишени  $X$ ,  $n_0^X(R)$ , для чего необходимо знать функцию распределения  $f(R)$  пионов по пробегу в веществе (кривая пробегов) и тормозную толщину  $\Delta_X$  мишени  $X$ :

$$n_0^X(R) = \int_R^{R+\Delta_X} f(R') dR'. \quad (5)$$

Тормозная толщина  $\Delta_X$  мишени в формуле (5) должна быть определена в единицах толщины тормозного фильтра  $R$ . Корректность процедуры определения числа остановок пионов в мишенях различной тормозной толщины проверялась с мишенями из  $\text{LiH}$ , тормозная толщина которых изменялась от  $0,9$  до  $4,3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-2} \text{ С}$  (углерода).

Программа позволяет обрабатывать измерения с различными образцами индивидуально (по отдельности) и совместно, т.е. при общих параметрах распределения пучка пионов по пробегу в веществе. При этом для каждой мишени вычисляется эквивалентная тормозная толщина и определяется число останавливающихся в ней пионов отно-

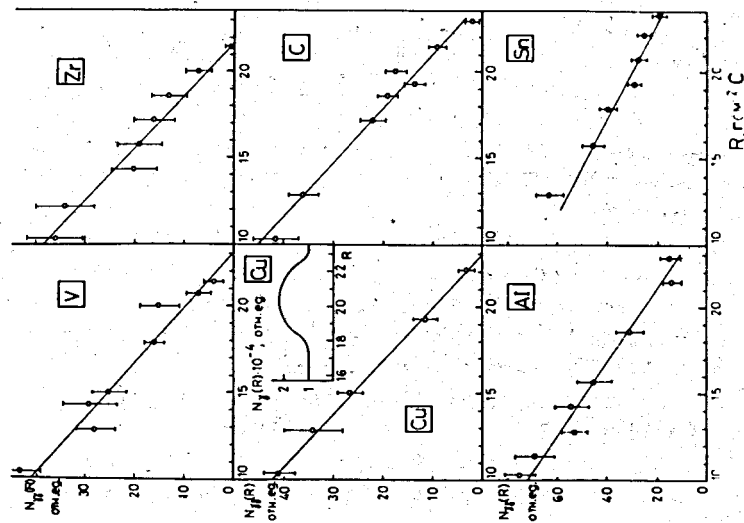


Рис. 3. Кривые выхода  $N_{\pi}(R)$   $\pi^0$ -мезонов для мишеней из ванадия, циркония, меди, углерода, алюминия и олова. Кривая  $N_{\pi}(R)$  - выход одиночных  $\gamma$ -квантов от мишени из меди.

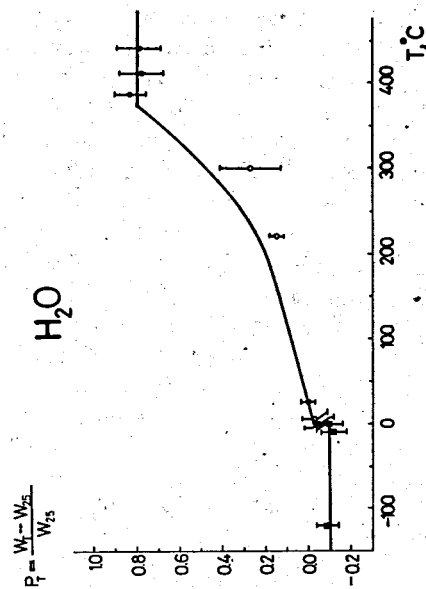


Рис. 4. Температурная зависимость относительного изменения  $P_T$  вероятности  $W$ . Кривая проведена по предсказанной модели Хеггиса и др. Тенденция к разрыву кривой при  $T = 0^\circ \text{С}$  связана с разрушением 9% водородных связей при плавлении льда.

сительно стандартной мишени LiH. При вычислении числа остановок мезонов предусмотрена возможность аппроксимации  $f(\mathbf{R})$  с помощью симметричного гауссиана, асимметричного гауссиана и суммы двух гауссианов, поскольку в зависимости от настройки ускорителя и условий формирования пучка оно может иметь различный вид.

В третьей главе приведены результаты по экспериментальному изучению перезарядки (4) остановившихся  $\Pi^-$ -мезонов на сложных ядрах. Реакция (4) возможна только в случае существования для ядра  $A_Z$  изобары  $A_{Z-1}$  с массой  $M_{Z-1} < M_Z + 3,3 \text{ МэВ}$ , она запрещена, например, для легких ядер (кроме  ${}^3\text{He}$ ). Для некоторых ядер ранее экспериментально были установлены <sup>3/</sup> верхние граничные значения вероятности перезарядки остановившихся  $\Pi^-$ -мезонов на уровне  $w_{\text{max}} = (2-6) \cdot 10^{-5}$ . Мы попытались получить оценки для вероятности  $w^z$  перезарядки остановившихся пионов на сложных ядрах путем обработки контрольных измерений с элементными мишенями, выполненных в экспериментах с 1969 до 1978 гг. для проверки линейности пьедестала фона от перезарядки на лету.

Полученные значения  $w_{\text{max}}^z$  при достоверности 90% приведены в таблице I.

Таблица I

Z	C	Al	V	Cu	Zr	Sn	Ta	Pb
$w_{\text{max}}^z \cdot 10^5$	0,6	1,3	2,5	1,5	1,8	1,7	3,1	1,2

Из таблицы видно, что перезарядка медленных пионов на тяжелых ядрах подавлена до уровня  $(1-2) \cdot 10^{-5}$ , что, по-видимому, есть предел точности, достижимый в данной постановке опыта.

В четвертой главе излагаются результаты изучения влияния водородной связи на вероятность захвата  $\Pi^-$ -мезонов ядрами связанного в воде водорода.

Одной из важнейших особенностей водорода является его способность к образованию водородных связей. Большой интерес к этому типу химического взаимодействия объясняется его огромной ролью в физических, химических и особенно биологических процессах. Наиболее изученной системой с водородными связями является вода. Она занимает одно из первых мест в ряду соединений, в которых водородная связь проявляется наиболее сильно. Считается, что водородные связи O-H...O воды разрушаются при нагревании. По модели Бернала и Фаулера <sup>8/</sup> и по данным рентгеноструктурного анализа <sup>9/</sup> вода,

нагретая выше  $200^\circ\text{C}$ , теряет свойства ассоциированной жидкости. Известно, что образование водородной связи сопровождается изменением физико-химических характеристик вещества (температуры кипения, теплоты испарения, инфракрасного спектра колебаний связи и др.). Однако по этим изменениям не удается однозначно судить о характере изменения электронной плотности в атоме водорода, т.е. об изменении ионности связи O-H.

Мы предприняли попытку решить эту проблему измерением вероятности захвата  $w$  в воде при комнатной температуре и  $220^\circ\text{C}$ .

В опытах, выполненных с плоскими мишенями различных толщин, изготовленными из нержавеющей стали, было установлено увеличение на 16% вероятности  $w$  при нагревании от  $25^\circ\text{C}$  до  $220^\circ\text{C}$ :

$$F_{220^\circ\text{C}} = \frac{w(220^\circ\text{C}) - w(25^\circ\text{C})}{w(25^\circ\text{C})} = 0,164 \pm 0,026. \quad (6)$$

Таким образом, нами обнаружено увеличение вероятности захвата  $\Pi^-$ -мезонов водородом воды при нагревании; т.е. при разрушении водородных связей. Знак эффекта указывает на то, что ковалентность связи O-H воды при разрушении водородных связей O-H...O увеличивается. Однако, как показывает опыт, водородные связи воды существуют, хотя и все в меньшей доле случаев, вплоть до критической температуры  $374,15^\circ\text{C}$ . В 1952 г. Хеггисом, Хэстидом и Баченэном <sup>10/</sup> была предложена модель температурного разрушения водородных связей воды, с помощью которой удалось объяснить зависимость статистической диэлектрической постоянной  $\epsilon_s$  и теплоты испарения  $I$  от температуры. В дальнейшем мы экспериментально исследовали температурную зависимость роли водородных связей в воде по изменению вероятности захвата  $w$  пионов водородом воды во всем диапазоне температур, представляющем интерес: от  $-120^\circ\text{C}$  (лед) до  $T_{\text{крит}} = 374,15^\circ\text{C}$ . Измерения при  $T > T_{\text{крит}}$  сделаны для контроля. Мерой изменения вероятности  $w$  служила, как и раньше, величина

$$F_T = \frac{w(T) - w(25^\circ\text{C})}{w(25^\circ\text{C})}. \quad (7)$$

Опыты с водой при высоких температурах были выполнены с помощью специальных кювет высокого давления ( $p \leq 300 \text{ атм.}$ ). Кювета состояла из трех стальных ампул диаметром 40 мм с толщиной стенки 2 мм. Сохранение количества воды в кюветах проверялось взвешиванием до и после нагрева. Нагревание осуществлялось потоком горячего воздуха. Температура измерялась медь-константановой, а свыше  $380^\circ\text{C}$  - хромель-алюмелевой термопарами. Измерения с водой при

температурах 4°C и 0°C выполнены с помощью стеклянного сосуда Дьюара (диаметр 60 мм, высота 400 мм). Температура контролировалась ртутным термометром с точностью 0,1°C.

Лед при температуре 0°C был изучен нами в той же постановке, что и вода при 4°C и 0°C. С помощью стального сосуда, размеры которого совпадали с размерами термоса, был изготовлен "ледяной столб", помещавшийся при измерении в термос.

Измерения со льдом при температурах ниже нуля были выполнены с помощью плоской цилиндрической кюветы из нержавеющей стали. Во время измерений кювета со льдом находилась в сосуде Дьюара. Значения температуры были -10 и -120°C, во втором случае кювета находилась над жидким азотом.

Значения  $P_T$  в зависимости от температуры  $T$  представлены на рис.4. Как видно, ниже нуля и выше критической температуры  $P_T$  постоянно, тогда как в диапазоне от 0°C до 374°C  $P_T$  резко увеличивается с увеличением температуры. Таким образом, наблюдаемый эффект однозначно связан с повышением температуры жидкой воды до критической. В то же время фазовые переходы лед-жидкость при 0°C и жидкость-газ при 374°C и известные аномалии воды при 4°C (максимальная плотность и т.д.) в пределах погрешностей (~10%) не влияют на вероятность захвата пионов ядрами связанного в молекулах воды водорода.

Единственным объяснением наблюдаемого эффекта может быть разрушение водородных связей O-H...O при повышении температуры. Его нельзя объяснить ни фазовым переходом жидкость-газ, ни изменением плотности вещества мишени. В аналогичных экспериментах с этаном (в котором, как известно, нет водородных связей) переход газ-жидкость и изменения плотности в 110 раз не влияли на величину вероятности захвата<sup>/2/</sup>.

В рамках представлений модели Хеггиса и др. значения  $P_T$  можно записать в виде

$$P_T = \frac{f(T) - f(25^\circ\text{C})}{f(25^\circ\text{C}) + 1/(q-1)}, \quad (8)$$

где  $f(T)$  есть доля разрушенных водородных связей при температуре  $T$ , а  $q$  - отношение вероятностей  $w$  для водорода "свободных" молекул воды и водорода, связанного водородной связью.

По нашим измерениям

$$q = \frac{w(0-H)}{w(0-H...O)} = \frac{w(T > T_{\text{крит}})}{w(T < 0)} = 2,0 \pm 0,1. \quad (9)$$

Кривая на рис.4 проведена по модели Хеггиса и др., т.е. по формулам (8) и (9). Тенденция к разрыву кривой при  $T = 0^\circ\text{C}$  связана с разрушением ~9% водородных связей при плавлении льда. Как видно из рис.4, кривая удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

Наблюдаемый нами эффект (9) означает, что вероятность захвата пионов водородом воды вдвое уменьшается при образовании водородной связи. Это подтверждает выводы, полученные нами ранее по данным при 220°C, и согласуется с имеющимися представлениями о том, что при образовании водородной связи плотность электронов в атоме водорода существенно уменьшается<sup>/11/</sup>. Обнаруженный эффект (9) находится в согласии с интерпретацией других наших результатов с помощью модели больших мезомолекул. В таблице 2 для бинарных гидридов типа  $Z_m H_n$  второго периода таблицы Менделеева приведены полученные по формуле

$$w(Z_m H_n) = a_Z \frac{n Z^{-2}}{mZ + n} \quad (10)$$

значения параметра  $a_Z$ , величина которого чувствительна к электронной плотности в атоме водорода в модели больших мезомолекул<sup>/11/</sup>. Данные взяты из работы<sup>/11/</sup>, кроме воды, для которой были проведены новые измерения.

Таблица 2

Гидрид	LiH	B <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
$a_Z$	1,26±0,072	1,44±0,16	2,48±0,10	2,32±0,14	1,25±0,04	0,53±0,07

Пересчитывая  $a_C(25^\circ\text{C})$  для сверхкритических температур, получим для свободной молекулы воды  $a_C^{\text{своб}} = 2,26 \pm 0,09$ , что близко к значениям  $a_C$  и  $a_H$ . Это приводит к выводам, что  $a_Z$  увеличивается по мере увеличения ковалентности связи  $Z-H$  и уменьшается за счет образования водородных связей в H<sub>2</sub>O и HF, и что водородные связи аммиака, более слабые, чем в воде, наверное, намного меньше влияют на электронную плотность в атоме водорода.

Полученный нами результат совпадает по знаку с результатами квантово-механических расчетов, выполненных в последние годы<sup>/11/</sup>. Согласно последним, в атоме водорода молекул воды, вступающих в водородную связь с образованием димера (H<sub>2</sub>O), уменьшение электрон-



ной плотности составляет (0,03-0,04)e. Известно, что жидкая вода состоит из больших многомеров, образование которых, по-видимому, приводит к дальнейшему уменьшению электронной плотности в атомах водорода.

Ранее полученные экспериментально выводы о направлении перераспределения электронной плотности связи O-H, происходящем при образовании водородной связи, достаточно противоречивы. Объяснение этому заключается, по-видимому, в отсутствии адекватных экспериментальных методов, позволяющих проследить за изменением электронной плотности в атоме водорода, входящем в состав сложной молекулы. Традиционные методы имеют низкую чувствительность к электронной плотности в атоме водорода, которая составляет малую часть от всех электронов сложной молекулы. В нашем методе пион избирательно чувствителен только к той части электронной плотности молекулы, которая связана с атомами водорода.

В пятой главе излагаются результаты изучения координации воды в аквакомплексах и водных растворах по захвату  $\pi^-$ -мезонов ядрами связанного в воде водорода.

Комплексные соединения с молекулами воды в качестве лигандов называются аквакомплексами или кристаллогидратами. Их химическое обозначение:  $MX \cdot n H_2O$ , где M-катион, X-анион и n - число молекул воды. В аквакомплексах первая координационная сфера (сфера наиболее сильно связанных лигандов) обычно образуется за счет донорно-акцепторного взаимодействия. При этом координационная связь, так же как и валентная, сопровождается перестройкой электронных оболочек составляющих атомов, но в отличие от валентных связей, при образовании координационной связи электроны поставляются только одним из двух связывающих атомов - донором<sup>12/</sup>. В аквакомплексах донором электронов является электроотрицательный атом кислорода лиганда, а акцептором - центральный катион с незаполненными (или частично заполненными) d-орбиталями. При образовании комплексов лиганды более или менее нейтрализуют заряд катиона своими несвязывающими парами электронов, что должно привести к уменьшению плотности электронов в лигандах, в частности, в атомах водорода.

В опытах была измерена вероятность захвата пионов ядрами связанного в воде водорода для 3I аквакомплекса. Полученные на опыте вероятности  $W$  приведены в таблице 3. Согласно модели больших мезомолекул<sup>1/</sup>, для комплекса типа  $MX \cdot n H_2O$

$$W = \frac{a_C Z_C^{-2}}{1 + Z_C/2n + Z_X/2n + Z_C/2}, \quad (II)$$

где  $Z_C = 8$  и  $Z_X$  - число электронов в атомах кислорода и металла M,  $Z_A$  - число электронов в атомах аниона X,  $a_C$  - эмпирически определяемый коэффициент (см. формулу (I0)). В таблице 3 приведены также значения подавления захвата  $\mathcal{E} = a_C^{c_a c_b^6} / a_C$ . Здесь  $a_C$  - вычисленные по формуле (II) значения для координированных молекул воды, а  $a_C^{своб}$  = 2,26±0,09 - значение для изолированной молекулы воды.

Следует отметить, что значения подавления  $\mathcal{E}$  слабо зависят от используемых в расчетах представлений об атомном захвате. Так, величины  $\mathcal{E}$ , полученные при вычислении атомного захвата по Z-закону, т.е. по (II), по  $Z^{1/3}$ -зависимости<sup>13/</sup> и по отношению эффективных тормозных толщин воды и соли, совпадают в пределах погрешностей эксперимента. При вычислении значений подавления  $\mathcal{E}$  сравнением вероятности захвата  $W$  для свободной воды и для аквакомплексов со сложными химическими составами следует учитывать вклад перехвата (3) в величину подавления  $\mathcal{E}$ . Однако из-за недостатка данных по перехвату в водородсодержащих веществах, можно получить лишь верхние границы перехвата при использовании эмпирического уравнения<sup>14/</sup>:

$$\lambda_{\max} = \frac{[1 + 2,95 \sum (Z_1^{1/3} - 1) / 2n]^{-1}}{[1 + 2,95 (Z_0^{1/3} - 1) / 2]^{-1}}, \quad (I2)$$

где суммирование производится по всем атомам комплекса, кроме водорода и экранированных атомов серы в радикале  $SO_4^{2-}$ , азота в  $NO_3^-$  и хлора в  $ClO_4^-$ . Оказалось, что значения  $\lambda_{\max}$  заметно меньше значений подавления  $\mathcal{E}$  и меняются от мишени к мишени намного слабее, чем  $\mathcal{E}$ . ( $1,5 \leq \lambda_{\max} \leq 2,8$  и  $3 \leq \mathcal{E} \leq 20$ ), поэтому вкладом перехвата можно в первом приближении пренебречь.

Из приведенных в таблице 3 данных видно, что во всех изученных нами аквакомплексах наблюдается заметное подавление захвата пионов водородом координированной воды по сравнению со свободной водой. Другими словами, вода в аквакомплексах является "более кислой", чем в свободном состоянии.

По величине подавления  $\mathcal{E}$  изученные соединения можно разделить на четыре группы (см. табл. 3). В первую группу ( $\mathcal{E} \approx 3$ ) попадают хлорид лития, сульфат и карбонат натрия. Поскольку ионы щелочных металлов координируют лиганды слабо, можно думать, что

Таблица 3

Группа	Соединение	$W \cdot 10^4$	$\varepsilon = \frac{a_0^{своб}}{a_0}$
I $\varepsilon \approx 3$	$\text{LiCl} \cdot 1,1 \text{H}_2\text{O}$	$8,6 \pm 1,2$	$2,8 \pm 0,4$
	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	$15,0 \pm 1,1$	$2,9 \pm 0,3$
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	$13,0 \pm 1,2$	$3,0 \pm 0,3$
II $\varepsilon \approx 5$	$\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$5,6 \pm 0,5$	$5,8 \pm 0,6$
	$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$3,6 \pm 0,9$	$5,0 \pm 1,3$
	$\text{CaCl}_2 \cdot 4,1 \text{H}_2\text{O}$	$5,7 \pm 0,9$	$5,1 \pm 0,9$
	$\text{CrCl}_3 \cdot 6,3 \text{H}_2\text{O}$	$6,4 \pm 1,2$	$4,8 \pm 0,9$
	$\text{MnCl}_2 \cdot 3,7 \text{H}_2\text{O}$	$4,9 \pm 0,5$	$5,3 \pm 0,6$
	$\text{FeCl}_2 \cdot 3,9 \text{H}_2\text{O}$	$5,7 \pm 0,7$	$4,6 \pm 0,6$
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6,1 \text{H}_2\text{O}$	$5,7 \pm 0,9$	$5,2 \pm 0,9$
	$\text{CoCl}_2 \cdot 6,0 \text{H}_2\text{O}$	$7,1 \pm 0,8$	$4,7 \pm 0,6$
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6,2 \text{H}_2\text{O}$	$8,9 \pm 0,9$	$3,8 \pm 0,4$
	$\text{MgSO}_4 \cdot 7,0 \text{H}_2\text{O}$	$7,1 \pm 0,5$	$5,1 \pm 0,4$
	$\text{CaSO}_4 \cdot 1,8 \text{H}_2\text{O}$	$3,2 \pm 0,9$	$4,4 \pm 1,3$
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7,1 \text{H}_2\text{O}$	$5,8 \pm 0,5$	$5,6 \pm 0,5$
	$\text{CoSO}_4 \cdot 5,9 \text{H}_2\text{O}$	$5,6 \pm 0,9$	$5,2 \pm 0,9$
	$\text{CoSO}_4 \cdot 7,0 \text{H}_2\text{O}$	$6,3 \pm 0,8$	$5,1 \pm 0,7$
	$\text{NiSO}_4 \cdot 6,0 \text{H}_2\text{O}$	$5,3 \pm 0,8$	$5,6 \pm 0,9$
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5,0 \text{H}_2\text{O}$	$4,3 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,8$
	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7,0 \text{H}_2\text{O}$	$6,2 \pm 0,8$	$5,1 \pm 0,7$
III $\varepsilon \approx 10$	$\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6,0 \text{H}_2\text{O}$	$3,2 \pm 0,5$	$9,3 \pm 1,5$
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3,7 \text{H}_2\text{O}$	$1,2 \pm 0,5$	$17,3 \pm 7,3$
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8,9 \text{H}_2\text{O}$	$3,2 \pm 0,5$	$9,0 \pm 1,5$
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9,0 \text{H}_2\text{O}$	$3,5 \pm 0,5$	$8,2 \pm 1,2$
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6,2 \text{H}_2\text{O}$	$3,2 \pm 0,7$	$8,6 \pm 1,9$
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5,8 \text{H}_2\text{O}$	$1,5 \pm 0,3$	$17,4 \pm 3,6$
	$\text{La}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6,0 \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \pm 0,6$	$13,1 \pm 4,4$
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6,0 \text{H}_2\text{O}$	$1,6 \pm 0,4$	$13,6 \pm 3,5$	
IV $\varepsilon \approx 20$	$\text{CuCl}_2 \cdot 1,87 \text{H}_2\text{O}$	$0,6 \pm 0,3$	$25 \pm 13$
	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6,1 \text{H}_2\text{O}$	$0,7 \pm 0,3$	$23 \pm 10$
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3,0 \text{H}_2\text{O}$	$\leq 0,3$	$\geq 30$

в этих соединениях подавление вероятности  $W$  обусловлено процессом перехвата и поляризации молекул воды за счет ион-дипольного взаимодействия. Вторую группу ( $\varepsilon \approx 5$ ) составляют хлориды и сульфаты двух- и трехвалентных металлов первого переходного периода, а третью группу ( $\varepsilon \approx 10$ ) – нитраты и перхлораты двух- и трехвалентных металлов. К четвертой группе относятся три комплекса, для которых  $\varepsilon \geq 20$ .

Обращает на себя внимание, что среднее значение подавления для нитратов и перхлоратов примерно вдвое превышает подавление для хлоридов и сульфатов. Влияние анионов отчетливо видно на примере ряда аналогичных соединений типа  $\text{MX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}_2^-, \text{SO}_4^{2-}, (\text{NO}_3^-)_2, (\text{ClO}_4^-)_2$ ;  $n = 2, 4, 6$ . Данные анионы имеют большие размеры (большой ионный радиус) и поэтому координируют лиганды очень слабо [12], их влияние на вероятность  $W$  можно объяснить только образованием водородных связей между молекулами воды и электроотрицательными атомами анионов.

Аномально сильное подавление вероятности  $W$  наблюдается для трех соединений четвертой группы. Из них два – комплексы меди, одного из наиболее сильно координирующих катионов, с малыми количествами воды. Третье –  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6,1 \text{H}_2\text{O}$ , в молекуле которого два иона  $\text{Cr}^{3+}$  координируют 6 молекул воды, что означает втрое больше катионного заряда на один лиганд, чем в комплексах группы 3.

Таким образом, наблюдаемое для соединений групп 2, 3 и 4 подавление объясняется как эффектом координирования молекул воды центральным катионом металла, так и образованием многочисленных водородных связей.

Водные растворы по структуре близки к аквакомплексам: в них молекулы растворителя (воды) координированы растворенными ионами. Мы предприняли попытку изучить влияние координации на электронную структуру воды в водных растворах сильных кислот и солей – хлоридов щелочных металлов. В опытах измерялась вероятность захвата пионов водородом воды этих растворов. В таблице 4 приведены экспериментальные значения  $W$  для растворов типа  $\text{HNO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 1, 3; 2, 6; 3, 4; 10, 3; \text{ и } 26, 7$ ) и  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 1; 2; 2, 7; 3, 2; 5, 6; 9, 4; 19, 6$ ).

В таблице 4 приведены также подавления  $\varepsilon$ , полученные по отношению эквивалентных тормозных толщин раствора и воды в растворе в сравнении со значением  $W$  для воды при комнатной температуре, и значения  $\lambda_{\text{min}}$ , полученные по формуле (12).

Таблица 4

Раствор	$w \cdot 10^4$	$\epsilon$	$\lambda_{\max}$
$H_2O$	$39,0 \pm 1,0$	1,00	1,00
$HNO_3 + 1,3 H_2O$	$11,0 \pm 1,2$	$1,1 \pm 0,2$	1,8
$HNO_3 + 2,6 H_2O$	$8,1 \pm 1,0$	$2,2 \pm 0,2$	1,5
$HNO_3 + 3,4 H_2O$	$14,8 \pm 1,5$	$1,4 \pm 0,2$	1,4
$HNO_3 + 10,3 H_2O$	$28,5 \pm 2,3$	$1,0 \pm 0,1$	1,1
$HNO_3 + 26,7 H_2O$	$36,3 \pm 3,1$	$1,0 \pm 0,1$	1,1
$H_2SO_4 + H_2O$	$3,0 \pm 0,35$	$2,3 \pm 0,3$	1,9
$H_2SO_4 + 2 H_2O$	$5,1 \pm 0,7$	$2,3 \pm 0,3$	1,6
$H_2SO_4 + 2,7 H_2O$	$6,8 \pm 1,5$	$2,1 \pm 0,5$	1,5
$H_2SO_4 + 3,2 H_2O$	$8,4 \pm 0,5$	$1,8 \pm 0,2$	1,4
$H_2SO_4 + 5,6 H_2O$	$13,0 \pm 1,1$	$1,6 \pm 0,2$	1,3
$H_2SO_4 + 9,4 H_2O$	$22,3 \pm 1,0$	$1,2 \pm 0,1$	1,2
$H_2SO_4 + 19,6 H_2O$	$32,0 \pm 1,5$	$1,0 \pm 0,1$	1,1

Из сравнения значений  $\epsilon$  и  $\lambda_{\max}$  следует, что наблюдаемое подавление вероятности захвата пионов водородом воды можно объяснить перехватом пионов от  $\langle p\bar{N} \rangle$  мезоатомов к атомам кислорода в растворах. На фоне перехвата нами не наблюдаются заметные изменения электронной плотности в атоме водорода при переходе от жидкой воды к растворам кислот  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$ .

В этой же главе представлены результаты изучения захвата пионов водородом воды в водных растворах хлоридов щелочных металлов типа  $MCl + 12,35 H_2O$  ( $M = Li, Na, K$  и  $Ca$ ). Значение 12,35 соответствует растворимости хлорида калия в воде при комнатной температуре. Для этих растворов не наблюдалось заметного подавления по сравнению с "обычной" жидкой водой.

В шестой главе изложены результаты изучения соотношения подвижности и химической связи водорода в гидридах титана и палладия.

В настоящее время для объяснения характера связи водорода в гидридах металлов используются две противоположные гипотезы<sup>14</sup>: протонная (водород в гидриде находится главным образом в виде протона  $H^+$ ) и гидридная (существование водорода в виде гидрид-иона  $H^-$ ). Гидридная гипотеза успешно используется для расчета энергии кристаллических решеток и межионных расстояний. Протонная гипотеза,

за, в свою очередь, позволяет объяснить поведение водорода в диффузионных и релаксационных процессах. В настоящее время нет ни одного эксперимента, который бы опровергал ту или иную гипотезу. Мы предприняли попытку обнаружить влияние изменения подвижности водорода на вероятность  $w$  захвата  $\bar{N}$ -мезонов связанным водородом. По нашим представлениям, если увеличение подвижности обусловлено изменением характера химической связи металл-водород (электронной плотности у протона), то должна меняться и вероятность  $w$ . В соответствии с этим мы исследовали захват пионов водородом в гидриде титана  $TiH_{1,65}$ , в котором при температуре  $T \approx 100^\circ C$  начинается экспоненциальное увеличение подвижности водорода<sup>15</sup>, и в гидриде палладия  $PdH_{0,67}$ , где аномально высокая подвижность водорода при комнатной температуре экспоненциально уменьшается при охлаждении до температур  $\sim -200^\circ C$ <sup>16</sup>. В обоих случаях изменение подвижности водорода было установлено методом протонного магнитного резонанса. Анализ результатов проводился на основе представлений модели больших мезомолекул по формуле (10).

Гидрид палладия приготавливался нами путем воздействия на металлический палладий (в виде пластины толщиной 1 мм) молекулярного водорода при атмосферном давлении и комнатной температуре. Предварительно палладий, помещенный в герметичную кювету из нержавеющей стали, активировался нагреванием до  $800^\circ C$  с откачкой до давления  $10^{-6}$  Торр. Гидрирование производилось в течение 8 часов. Использовался технический водород, пропущенный через угольную ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Состав гидрида определялся взвешиванием кюветы с палладием до и после гидрирования и оказался соответствующим формуле  $PdH_{0,67 \pm 0,01}$ .

Нагревание мишени  $TiH_{1,65}$  осуществлялось горячим воздухом. Мишень  $PdH_{0,67}$  охлаждалась парами жидкого азота или погружением в него. Температуру образцов измеряли с помощью медь-коп-стантановой термомпары. Полученные по (7) значения  $F_T$  приведены в таблице 5. Там же приведены значения относительного изменения диффузионной корреляционной частоты  $\nu_T$ , характеризующей подвижность водорода, определяемой по формуле<sup>16</sup>:

$$\nu_T = \nu_0 \exp\{-E_a/RT\}. \quad (13)$$

Энергия активации  $E_a$  равна 9,4 ккал/моль для  $TiH_{1,65}$  и 5,6 ккал/моль для  $PdH_{0,67}$ .

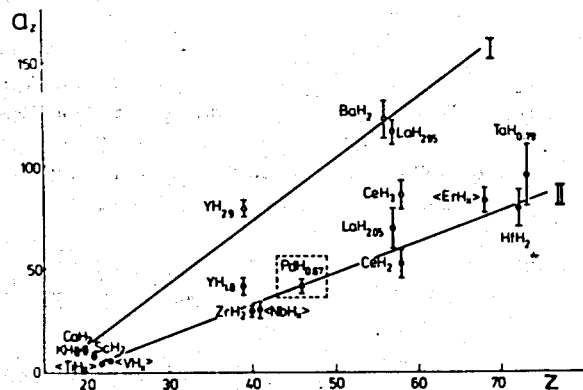


Рис. 5. Значения коэффициента  $a_z$  по формуле (10) в зависимости от атомного номера  $Z$  для гидридов металлов. Пунктирной рамкой выделено значение  $a_{Pd} = 41,3 \pm 3,6$ . I - ионные гидриды, II - металлические гидриды /7/.

Таблица 5

Гидрид	$T^{\circ}\text{C}$	$P_T$	$\nu_T / \nu_{25^{\circ}\text{C}}$
TiH 1,65	155	$0,16 \pm 0,15$	125
	200	$0,15 \pm 0,20$	355
PdH 0,67	- 120	$0,27 \pm 0,54$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
	- 196	$0,01 \pm 0,11$	$1,6 \cdot 10^{-12}$

Из таблицы видно, что в пределах точности эксперимента резкие изменения подвижности водорода в металлических гидридах не приводят к изменениям в характере связи металл-водород.

Среди гидридов переходных металлов система Pd /H во многих отношениях не типична /18/. Поэтому можно было ожидать, что и по характеру связи Me-H гидрид палладия занимает особое положение.

Однако значение  $a_{Pd} = 41,3 \pm 3,6$ , полученное нами по вероятности захвата  $\Pi$ -мезонов в гидриде  $\text{PdH}_{0,67}$   $w = (2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ , хорошо укладывается на прямую  $a_z(Z)$  для металлических гидридов, полученную в /7/ (см. рис.5). Это означает, что по характеру распределения электронной плотности связь Pd-H не отличается от связи в гидридах других металлов. Возможно, что специфические свойства системы палладий-водород объясняются не особенностями химической связи Pd-H, а, например, структурными изменениями кристаллической решетки. Полученное нами значение  $w$  для гидрида  $\text{PdH}_{0,67}$  исключает гипотезу преимущественного нахождения водорода в нем, как и в других металлических гидридах, в виде протона  $\text{H}^+$ .

Следует, по-видимому, отдать предпочтение идее Гибба /19/ о том, что  $\text{H}^+$  представляет собой  $\text{H}^-$  в возбужденном состоянии и существует в незначительном количестве в равновесии с  $\text{H}^-$ . При таком рассмотрении все стерические и химические характеристики гидрида палладия определяются свойствами гидрид-иона  $\text{H}^-$ , а высокая подвижность водорода - специфическими свойствами протона  $\text{H}^+$ .

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. Найдена и частично исследована (на примере воды) новая область прикладных знаний: изучение электронной структуры водородсодержащих молекул, входящих в сложные химические системы, по вероятности  $W$  захвата остановившихся  $\Pi^-$ -мезонов ядрами связанного водорода.
2. Впервые обнаружено в воде влияние температуры на вероятность  $W$ . Показано, что полученная нами температурная зависимость вероятности  $W$  обусловлена разрушением водородных связей воды. Впервые экспериментально установлено, что электронная плотность в атоме водорода молекул воды существенно уменьшается при образовании водородной связи.
3. Для  $Zr$ -аквакомплекса впервые наблюдается влияние координации молекул воды на вероятность  $W$ . Впервые установлено и разделено влияние катионов и анионов на подавление вероятности  $W$ , т.е. на электронную плотность в атомах водорода молекул воды, координированной в аквакомплексах.
4. Впервые обнаружено подавление вероятности  $W$  для молекул воды в растворах сильных кислот. Показано, что это подавление вероятности  $W$  можно объяснить перехватом пионов с атомов водорода.
5. По изучению температурной зависимости вероятности захвата остановившихся  $\Pi^-$ -мезонов ядрами водорода, связанного в гидридах титана и палладия, впервые показано, что резкие (до  $10^{12}$ ) изменения подвижности водорода в металлических гидридах не приводят к заметным изменениям в характере химической связи металл-водород.
6. Сравнением коэффициентов  $a_2$  для  $PdH_{0,67}$  и других металлических гидридов впервые установлено, что, несмотря на аномальность физико-химических свойств системы палладий-водород по сравнению с другими гидридами переходных металлов, по характеру распределения электронной плотности связь  $Pd-H$  не отличается от связи в гидридах других металлов.
7. Экспериментально получены новые верхние граничные значения вероятности перезарядки остановившихся  $\Pi^-$ -мезонов для 8 сложных ядер на уровне  $(1-2) \cdot 10^{-5}$  при достоверности 90%.
8. Для обработки экспериментальных данных по изучению захвата  $\Pi^-$ -мезонов ядрами связанного водорода впервые предложена и разработана методика совместной их аппроксимации.

#### Результаты диссертации опубликованы в работах:

1. D.Horváth. Simultaneous Parameter Estimation in the Ill-Conditioned Least-Squares Fitting. KFKI-73-53, Budapest, 1973.
2. Д.Хорват. ОИИИ, P10-1229, Дубна, 1979.
3. А.К.Качалкин, З.В.Крумштейн, В.И.Петрухин, В.М.Суворов, Д.Хорват, И.А.Ютландов. ОИИИ, P15-10018, Дубна, 1976.
4. И.Дежи, А.К.Качалкин, З.В.Крумштейн, Б.Молнар, В.И.Петрухин, В.И.Рыбаков, В.М.Суворов, Д.Хорват, И.А.Ютландов. В кн. "Мезоны в веществе". Труды международного симпозиума по проблемам мезонной химии и мезомолекулярных процессов. Дубна, 7-10 июля 1977, ОИИИ, Дубна, Д-10908, 1977, с.128.
5. I.Dézi, D.Horváth, A.K.Kachalkin, Z.V.Krumshtein, B.Molnár, V.I.Petrukhin, V.N.Rybakov, V.M.Suvorov, I.A.Yutlandov. 7th Int.Conf. High-Energy Phys. Nucl. Struct., Zürich, 1977, Paper R2.
6. А.К.Качалкин, З.В.Крумштейн, А.П.Минкова, В.И.Петрухин, В.М.Суворов, Д.Хорват, И.А.Ютландов. ОИИИ, P14-12236, Дубна, 1979.
7. И.Дежи, З.В.Крумштейн, Б.Молнар, В.И.Петрухин, В.И.Рыбаков, В.М.Суворов, Д.Хорват, И.А.Ютландов. ОИИИ, P14-12237, Дубна, 1979.
8. А.К.Качалкин, З.В.Крумштейн, В.И.Петрухин, В.М.Суворов, Д.Хорват, И.А.Ютландов. ОИИИ, P14-10707, Дубна, 1977; ЖЭТФ, 73, 1675 (1977).
9. D.Horváth, A.K.Kachalkin, Z.V.Krumshtein, V.I.Petrukhin, V.M.Suvorov, I.A.Yutlandov. 7th Int.Conf. High-Energy Phys. Nucl.Struct., Zürich, 1977, Paper R4.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С.С.Герштейн, В.И.Петрухин, Л.И.Пономарев, Ю.Д.Прокошкин. УФН, 97, 3 (1969).
2. В.И.Петрухин.  $\Pi^-$ -мезоатомные и мезомолекулярные процессы в водородсодержащих веществах. Автореферат диссертации. ОИИИ, 15-10296, Дубна, 1976.
3. В.И.Петрухин, Ю.Д.Прокошкин. Nucl. Phys., 54, 414 (1964); В.И.Петрухин, Ю.Д.Прокошкин, А.И.Филиппов. ЯФ, 5, 327 (1967).
4. З.В.Крумштейн, В.И.Петрухин, Л.М.Смирнова, В.М.Суворов, И.А.Ютландов. ОИИИ, P12-5224, Дубна, 1970.

- В.И.Гольдманский, Н.Н.Зацепина, В.И.Петрухин, В.Е.Рисин, В.М.Суворов, Ч.Ф.Тупицын, Н.И.Холодов, И.А.Ютландов. ДАН СССР, 214, 1337 (1974).
5. Л.Вильгельмова, П.Зимрот, В.И.Петрухин, В.Е.Рисин, Л.М.Смирнова, В.М.Суворов, И.А.Ютландов. ЭТФ, 65, 24 (1973).  
В.И.Гольдманский, 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).
6. З.В.Крумпштейн, В.И.Петрухин, В.Е.Рисин, Л.М.Смирнова, В.М.Суворов, И.А.Ютландов. ЭТФ, 65, 455 (1973).  
В.И.Петрухин, В.Е.Рисин, И.Ф.Самёнова, В.М.Суворов. ЭТФ, 69, 1883 (1975).
7. М.Е.Кост, З.В.Крумпштейн, В.И.Михеева, Л.Н.Падурец, В.И.Петрухин, В.М.Суворов, А.А.Чертков, И.А.Ютландов. КХХ, 21, 1444 (1976).
8. J.D.Bernal, R.H.Fowler. J.Chem.Phys., 1, 515 /1933/.
9. A.H.Narten, H.A.Levy. In: Water. A Comprehensive Treatise. /F.Franks, ed./ Plenum, London, Vol. 1, p. 311, 1973.
10. G.H.Naggs, J.B.Hasted, T.J.Buchanan. J.Chem.Phys.20, 1452
11. P.Schuster. In: The Hydrogen Bond /P.Schuster et al., /1951/ eds./ North-Holland, Amsterdam, 1976, Vol. 1, p. 25.
12. И.Б.Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л., 1976.
13. В.А.Васильев, В.И.Петрухин, В.Е.Рисин, В.М.Суворов, Д.Хорват. ОИИИ, PI-10222, Дубна, 1976.
14. В.М.Быстрицкий, В.А.Васильев, А.Б.Желамков, В.И.Петрухин, В.Е.Рисин, В.М.Суворов, Б.А.Хоменко, Д.Хорват. В кн. "Мезоны в веществе". Труды международного симпозиума. ОИИИ, Д-10908, Дубна, 1977, с.223.
15. B.Siegel, G.G.Libowitz. In: Metal Hydrides /W.M.Mueller et al., eds./ Academic, N.Y., 1968, p. 545.
16. B.Stalinski, C.K.Coogan, H.S.Gutowsky. J. Chem. Phys., 34, 1191 /1961/.
17. W.Spalthoff. Z.phys.Chemie,N.F., 29, 258 /1961/.
18. F.A.Lewis. The Palladium/Hydrogen System. Academic, N.Y., 1967.
19. T.R.P.Gibb. Primary Solid Hydrides. Progr. Inorg. Chem., 2, 315 /1962/.

Рукопись поступила в издательский отдел  
28 марта 1979 года.