

П-312



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

15 - 10296

ПЕТРУХИН  
Валентин Иванович

$\pi$  -МЕЗОАТОМНЫЕ И МЕЗОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОЦЕССЫ  
В ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВАХ

Специальность 01.04.01. - экспериментальная физика

Автореферат диссертации на соискание ученой  
степени доктора физико-математических наук

Дубна 1976

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Официальные оппоненты:

член-корреспондент АН СССР

С.М.ПОЛИКАНОВ,

доктор физико-математических наук

Б.А.ДОЛГОШЕИН,

доктор физико-математических наук

В.А.ЯРБА.

Ведущее предприятие:

Институт теоретической и экспериментальной физики, Москва.

Защита диссертации состоится " " 197 г.  
в часов на заседании специализированного совета Д-56/3  
при Лаборатории ядерных проблем Объединенного института ядерных  
исследований, г. Дубна.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан " " 1976 года.

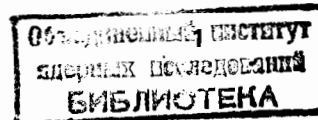
Ученый секретарь специализированного совета  
кандидат физико-математических наук

Ю.А.БАТУСОВ.

Исследование поведения остановившихся в веществе частиц-распадов и захватов - занимает большое место в физике элементарных частиц. Еще в 1947 г. Уилер заметил, что отрицательно заряженные частицы могут захватываться атомами и образовывать "экзотические атомы". Для удобства мы везде будем говорить о мезоатомах, имея в виду, что все сказанное будет, в основном, справедливо и для тех случаев, когда на одном из уровней системы вместо мезона находится отрицательно заряженный барион. Образование мезоатома (в более общем случае, мезомолекулы) обусловлено кулоновским взаимодействием между отрицательно заряженным мезоном и положительно заряженным ядром. Дальнейшая судьба мезона, захватившегося на один из уровней мезоатома, в значительной степени определяется свойствами мезоатома. Мезоатомная стадия в некоторых случаях существенно влияет на вероятности захвата мезонов ядрами.

Помимо большого "практического" значения (для интерпретации опытов по захвату мезонов ядрами) исследование экзотических  $\mu^-$ ,  $\pi^-$ ,  $K^-$ ,  $\bar{p}$  ... - атомов представляет значительный самостоятельный интерес. Этот интерес обусловлен как некоторыми необычными свойствами самих новых атомов, так и возникающими в связи с этим новыми возможностями для решения задач ядерной физики и физики элементарных частиц. В качестве примеров успешной реализации этих возможностей можно указать на определение размеров ядер по мезорентгеновскому излучению в мезоатомах, точное измерение массы  $\pi^-$  и  $K^-$ -мезонов (лучше 0,01%), измерение магнитных моментов антипротона  $\mu_{\bar{p}} = (-283 \pm 0,10) \mu_N$  и  $\Sigma^-$ -гиперона  $\mu_{\Sigma^-} = (-1,48 \pm 0,37) \mu_N$ , обнаружение ряда новых явлений, таких как  $\mu^-$ -катализ ядерных реакций синтеза изотопов водорода, мюонное деление тяжелых ядер и др.

Изучение экзотических атомов выявило также новые возможности для исследования строения вещества. Оказалось, что "тяжелые" (по сравнению с электроном) отрицательно заряженные частицы являются весьма подходящим пробным телом для исследования строения вещества. Отрицательно заряженный мезон замещает в атоме (молекуле или некоторой структуре) один из электронов, поведение захватившегося в атом (молекулу) мезона существенным образом будет определяться его строением и свойствами. Наблюдая поведение мезона в молекуле и регистрируя некоторые характеристики мезоатомных (мезомолекулярных) процессов или их проявлений, например особен-



ности захвата мезонов ядрами химически связанных атомов или характеристики распада связанного в мезоатоме (мезомолекуле) мезона, можно получить прямые данные о строении атома (молекулы). Мы имеем, таким образом, в хорошем приближении "меченый" электрон. В принципе, такой подход дает возможность "зондировать" молекулу или отдельные ее части и получать сведения о ее строении.

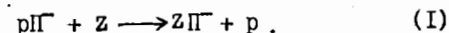
Настоящая диссертация посвящена экспериментальному изучению пионных атомов и молекул. В ее основу положены работы, в которых обнаружен и исследован экспериментально захват отрицательно заряженных пионов ядрами связанного водорода, впервые наблюден перехват пионов с  $p\bar{P}$ -атомов на атомы  $Z$  и перехват пионов с атомов связанного водорода в молекулах, исследован механизм перехвата и атомный захват пионов, изучена перезарядка остановившихся пионов на ядрах, впервые наблюден радиационный захват пионов ядрами, изучены некоторые особенности химических связей водорода в молекулах. Все эксперименты выполнены на синхротроне ЛЯП ОИЯИ. Обнаружение явления захвата пионов ядрами связанного водорода, наряду с установлением основных особенностей и теоретическим объяснением этого явления, было зарегистрировано Государственным Комитетом Совета Министров СССР по делам изобретений и открытий в качестве открытия и занесено в Государственный реестр открытий за № 164.

К началу экспериментов, описываемых в настоящей диссертации, было выполнено большое число работ, посвященных исследованию мезоатомных процессов. В частности, к тому времени (1961 г.) был довольно подробно изучен атомный захват  $\mu^-$ -мезонов в сплавах и химических соединениях. В результате этих исследований было установлено, что атомный захват  $\mu^-$ -мезонов происходит примерно в соответствии с  $Z$ -законом, полученным Ферми и Теллером (E. Fermi, E. Teller, Phys. Rev. 72, 399, 1947) на основе грубой оценки по модели атома Томаса-Ферми.

Пионные атомы экспериментально изучались мало. К началу наших экспериментов были известны 3 работы, в которых проверялась справедливость  $Z$ -закона для образования  $\Pi$ -мезоатомов. В работе Стирнса и др. (M. V. Stirns et al. Phys. Rev. 108, 455, 1957) было показано, что захват остановившихся пионов литием в  $LiF$  подавлен сильнее, чем следовало ожидать по  $Z$ -закону. Еще более значительные отклонения от  $Z$ -закона в сторону более резкой зависимости от  $Z$  были установлены Пановским с сотрудниками при поис-

ках захвата остановившихся  $\Pi^-$ -мезонов ядрами водорода в водородосодержащих веществах (W. K. H. Panofsky et al. Phys. Rev. 78, 825, 1950; Phys. Rev. 81, 565, 1951). Обнаружить этот захват группе Пановского не удалось, в первой работе была установлена верхняя граница для вероятности  $W$  захвата пионов водородом, связанным в  $LiH$  ( $W_{LiH} < 3 \cdot 10^{-3}$ ) и в  $CH_2$  ( $W_{CH_2} < 10^{-3}$ ). В следующей работе группы Пановского эти граничные оценки были вдвое ослаблены:  $W_{LiH} < 6 \cdot 10^{-3}$  и  $W_{CH_2} < 2 \cdot 10^{-3}$ .

Для объяснения сильного подавления захвата остановившихся пионов ядрами связанного водорода (в  $CH_2$  и  $LiH$ ) Пановский, следуя Ферми и Теллеру, предположил, что в водородосодержащих веществах происходит перехват пионов с атомов водорода на более тяжелые атомы:

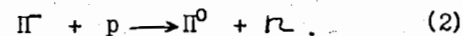


По модели Пановского перехват мезонов обусловлен специфическими свойствами мезоатома водорода. При посадке пиона на атом водорода образуется нейтральная  $p\bar{P}$ -система, размеры которой примерно в 250 раз меньше размеров атома водорода. Образовавшаяся  $p\bar{P}$ -система покидает молекулу и блуждает в веществе. Из-за отсутствия электронной оболочки эта система может очень близко подойти к ядру тяжелого атома, и при одном из таких столкновений с тяжелым атомом пион может перехватиться на него.

Таким образом, к началу наших экспериментов (1961 г.) захват остановившихся пионов ядрами связанного водорода не наблюдался. Отсутствие этого эффекта объяснялось наличием перехвата; все представления о мезоатомных процессах в водородосодержащих веществах, по существу, исчерпывались моделью Пановского.

В первой главе диссертации описываются постановка эксперимента, обнаружение захвата пионов ядрами связанного водорода<sup>/1,2/</sup> и первые эксперименты по изучению основных особенностей обнаруженного явления<sup>/3,4/</sup>, поиски перезарядки остановившихся пионов на ядрах<sup>/5,6/</sup>, наблюдение радиационного захвата пионов ядрами<sup>/7/</sup>.

Для наблюдения захвата остановившихся пионов ядрами связанного водорода удобно использовать реакцию перезарядки пиона на протоне:



Эта реакция имеет свой характерный "почерк" (распад  $\Pi^0 \longrightarrow 2\gamma$ ), что позволяет надежно выделять ее на фоне других процессов. Перезарядка при "нулевой энергии" пионов происходит с вероятностью

≈ 60 %. Образующиеся при распаде  $\Pi^0$ -мезона  $\gamma$ -кванты испускаются с углом разлета, изменяющимся от  $157^\circ$  до  $180^\circ$ ; энергия каждого  $\gamma$ -кванта заключена в интервале  $55 < E_\gamma < 83$  МэВ. Последнее обстоятельство позволяет выбрать для регистрации  $\gamma$ -квантов детекторы с высоким энергетическим порогом и создать установку с весьма низким уровнем регистрации фона. Основной фон при работе на синхроциклотроне методами электроники связан с регистрацией короткоживущего  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения от наведенной радиоактивности и  $\gamma$ -излучения и ядерных расщеплений ("звезд"), связанных с захватом нейтронов. Если использовать детекторы, нечувствительные к "звездам", и установить энергетический порог регистрации излучения  $> 20-30$  МэВ, то можно ожидать очень низкий уровень регистрируемого фона, поскольку  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения ядер (в том числе и легких) ограничены сверху энергиями 10-15 МэВ.

Свойства ядерной реакции (2) (в том числе и ее вероятность) не зависят от мезоатомной стадии, обусловленной кулоновским взаимодействием. Поэтому любое уменьшение выхода  $\Pi^0$ -мезонов при захвате  $\Pi^0$ -мезонов ядрами связанного водорода следует приписать уменьшению вероятности такого захвата. Нами было показано экспериментально, что захват  $\Pi^0$ -мезонов сложными ядрами, с которыми химически связан водород, не приводит к образованию  $\Pi^0$ -мезонов<sup>5,6/</sup>. Таким образом, задача сводится к регистрации  $\Pi^0$ -мезонов при остановке  $\Pi^0$ -мезонов в мишенях из вещества типа  $Z_n H_n$  и сравнении их выходов с выходами  $\Pi^0$ -мезонов от водородной мишени ( $H_2$ ) при остановке в ней  $\Pi^0$ -мезонов.

Все описываемые в настоящей диссертации эксперименты выполнены в одной постановке. Схема опыта приведена на рис. I. Пучок с энергией ~80 МэВ проходил через три сцинтилляционных счетчика I-3, тормозящий фильтр Ф и останавливался в мишени М. Для регистрации  $\gamma$ -квантов от распада  $\Pi^0$ -мезонов, возникающих при остановке в мишени  $\Pi^0$ -мезонов, были использованы черенковские спектрометры полного поглощения, малочувствительные к фону постороннего излучения<sup>7,8/</sup>.

Для наладки и калибровки аппаратуры в качестве мишени, помещаемой между спектрометрами, использовался жидкий водород, залитый в стеклянный цилиндр. Энергетические пороги спектрометров выбирались равными ~20 МэВ. При этом эффективность регистрации  $\gamma$ -квантов от распада  $\Pi^0$ -мезонов была близка к единице, а уровень фона - очень низким; с удалением мишени скорость счета сов-

падений падала в 20000 раз. Практически весь счет аппаратуры был связан с остановками  $\Pi^0$ -мезонов в водороде; при уменьшении толщины тормозящего фильтра и увеличении энергии  $\Pi^0$ -мезонов до 65 МэВ скорость счета совпадений падала более чем в 300 раз и находилась на уровне, соответствующем известной величине сечения перезарядки  $\Pi^0$ -мезонов при этой энергии. Таким образом, в экспериментах с жидководородной мишенью было показано, что используемая аппаратура дает возможность проводить исследования перезарядки остановившихся  $\Pi^0$ -мезонов с точностью, на два порядка величины превышающей предел, достигнутый ранее.

После проведения предварительных экспериментов жидководородная мишень была заменена мишенью из полиэтилена. При этом было обнаружено, что скорость счета совпадений снижается не до уровня фона, а только на два порядка величины; регистрируемый эффект связан с процессом, идущим в мишени; с удалением мишени из пучка скорость счета падала еще в 300 раз.

Отношение вероятностей образования  $\Pi^0$ -мезонов в реакции (2) для водорода и полиэтилена получено равным  $W_{CH_2} / W_{H_2} = (7,7 \pm 1,3) \cdot 10^{-3}$ \*

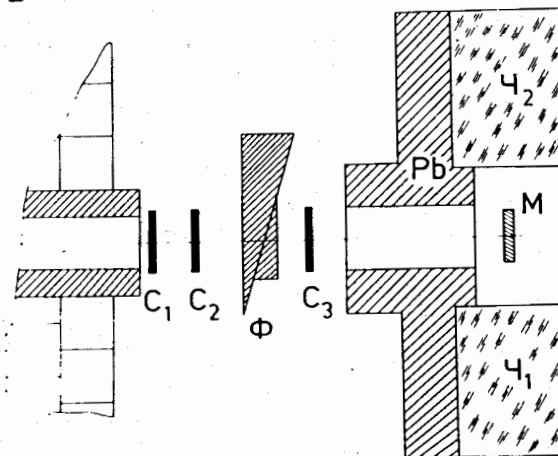


Рис. I.  
Схема опыта.

\* Первоначально нами была получена для отношения  $W_{CH_2} / W_{H_2}$  меньшая величина  $1/1$ . Здесь приведены результаты наших более точных измерений, в которых были приняты специальные меры для исключения систематических ошибок в определении числа остановок в жидком водороде и в  $CH_2$ <sup>9/</sup>.



Полученные нами значения отношения  $W_{CH_2}/W_{H_2}$  превышают в несколько раз верхнюю граничную оценку для  $W_{CH_2}$ , полученную группой Пановского. Обе работы группы Пановского оказались ошибочными. Позднее (1964 г.) этот вывод был подтвержден нами наблюдением радиационного захвата  $\Pi$ -мезонов ядрами  $^{17}F$  (в том числе и литием и углеродом), приводящего к испусканию одиночных  $\gamma$ -квантов с энергией  $E_\gamma > 50$  МэВ с вероятностью  $(1-3) \cdot 10^{-2}$ , что примерно на порядок величины превышает полученную группой Пановского верхнюю границу для этой вероятности. Такой же результат по радиационному захвату был получен в 1966 г. в Ливерпуле (H. Davies et al. Nucl. Phys. 78, 673, 1966).

После того как нам удалось наблюдать реакцию (2) на ядрах связанного водорода, мы предприняли попытку изучения зависимости вероятности  $W$  захвата пиона ядрами водорода в простых соединениях типа  $Z_n H_n$  от заряда  $Z$  атома, химически связанного с водородом  $^{7/3}$ . В специальных контрольных опытах было показано, что для ядер  $Li$ ,  $Be$ ,  $C$ ,  $Al$ ,  $Ti$ ,  $Si$  и  $Pb$  вероятность перезарядки остановившихся пионов  $^{5/}$   $W$  ( $\Pi^- A_2 \rightarrow \Pi^0$ )  $\sim (2-6) \cdot 10^{-5}$ . Позднее мы предприняли поиск  $^{6/}$  перезарядки остановившихся пионов на легких ядрах  $^{10}B$ ,  $^{14}N$  и  $^{35}Cl$ , на которых эта реакция энергетически возможна (энерговывделение  $\sim 3,5$  МэВ). Оказалось, что и для этих ядер вероятность перезарядки подавлена до уровня  $W < 10^{-4}$ . Таким образом, основываясь на данных  $^{5,6/}$ , мы считали, что все  $\Pi^0$ -мезоны, образующиеся при остановках  $\Pi$ -мезонов в веществе  $Z_n H_n$ , обусловлены реакцией (2).

После предварительной калибровки экспериментальной установки с жидководородной мишенью были сделаны измерения с мишенями из  $LiH$ ,  $(CH)_n$ ,  $CH_2$ ,  $H_2O$ ,  $TiH_2$  и  $C_5O_2H_8$  (плексигласа)  $^{3/}$ . Поскольку ширина на полувысоте кривой остановок пионов составляла 2,5 - 2,0 г/см<sup>2</sup> С, все мишени имели толщину  $\sim 3$  г/см<sup>2</sup> С и выбирались с одинаковой тормозной способностью и одинаковых размеров. Вероятность захвата пионов ядрами связанного водорода ( $W$ ) определялась путем сравнения скоростей счета  $\Pi^- \gamma\gamma$ -совпадений ( $N_{\gamma\gamma}$ ) для исследуемого вещества и для водорода. Полученные величины вероятностей  $W$  приведены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, вероятность захвата пиона ядром связанного водорода  $P = W/n$  резко уменьшается с ростом  $Z$ . Это уменьшение описывается зависимостью

$$P \sim \text{const} \cdot Z^{-3} \quad (3)$$

Два эксперимента  $^{4/}$  были выполнены нами для проверки справедливости модели перехвата Пановского. В первом опыте сосуд высокого давления наполнялся этаном  $C_2H_6$ . Плотность этана можно было изменять путем изменения давления в пределах от 0,0035 до 0,390 г/см<sup>3</sup>. Оказалось, что вероятность захвата пионов ядрами связанного водорода не зависит от плотности этана. В опытах с растворами исследовалось, как изменяется вероятность  $W$  при растворении в метиловом спирте  $CH_3OH$  тяжелых солей  $LiCl$  и  $NaJ$ . Если механизм перехвата имеет локальный характер (водородный мезоатом не блуждает в веществе), то добавление в метиловый спирт тяжелых атомов не должно влиять на вероятность захвата пионов водородом спирта, что и наблюдалось на опыте. По этим результатам был сделан вывод, что механизм перехвата пионов в водородосодержащих веществах (т.е. механизм подавления) является более сложным, чем предполагалось ранее. В частности, следовало ожидать, что интенсивность перехвата существенно зависит от молекулярной структуры вещества.

Вторая глава посвящена экспериментальной проверке модели больших мезомолекул и изучению влияния строения молекул на вероятность захвата пионов связанным водородом (поискам структурных эффектов).

Полученные нами ранее результаты (гл.1) показали, что механизм перехвата Пановского, если он существует, играет второстепен-

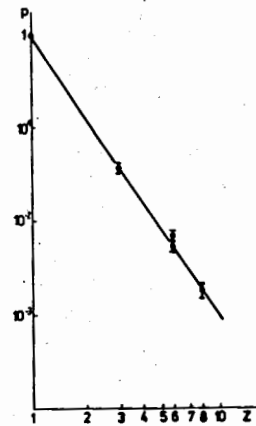


Рис. 2.  
Зависимость приведенной вероятности захвата пионов ядрами связанного водорода  $P$  от  $Z$  ядра атома, с которым связан водород. Прямая-степенная зависимость  $Z^{-3}$ .

ную роль в подавлении захвата пионов связанным водородом, поскольку целый ряд экспериментальных фактов не находит объяснения в модели Пановского. Герштейном (С.С.Герштейн, ЖЭТФ, 43, 706, 1962) было показано, что константы перехвата мезонов с атомом водорода на атомы других элементов должны слабо зависеть от  $Z$ . Эксперименты подтвердили это предсказание. При такой зависимости констант от  $Z$  в модели Пановского невозможно получить обнаруженную на опыте  $Z$ -зависимость вероятности захвата пионов связанным водородом.

При наличии резкой зависимости вероятности  $W$  от заряда  $Z$  ( $\sim Z^{-3}$ ) добавление к водородосодержащему веществу уже небольших примесей атомов с большим  $Z$  (например, иода) должно подавлять в модели Пановского захват пионов связанным водородом. На опыте, однако, вероятность захвата пионов водородом метилового спирта вообще не зависит от добавления  $Li$ ,  $Na$ ,  $Cl$  и  $J$  в значительных концентрациях. В модели Пановского скорость перехвата должна возрастать с увеличением числа столкновений  $pH^-$ -атома с атомами  $Z$ . Однако на опыте такое возрастание не наблюдается. Вероятность захвата пионов водородом этана изначально мала ( $\sim 10^{-2} W_{H_2}$ ) и не зависит от плотности этана. Снова приходится констатировать, что изначально малость вероятности захвата пионов водородом этана обусловлена процессами в самой молекуле этана, а стадия "облучдания"  $pH^-$ -атома дает малый вклад в подавление захвата.

Для объяснения этих результатов Пономаревым была предложена модель больших мезомолекул (Л.И.Пономарев, ЯФ, 2, 232, 1965; ЯФ, 6, 388, 1967). В рамках этой модели было показано, что при остановках пионов в водородосодержащем веществе  $Z_m H_n$  часть их захватывается на мезоатомные уровни  $n'$  изолированных мезоатомов  $Z \Pi$ ; другая их часть, замещающая электроны, связывающие атомы  $Z$  и  $H$  в молекуле, попадает на общие для  $Z$  и  $H$  мезомолекулярные уровни, образуя  $Z \Pi H$ -систему. Согласно оценкам Вайтмана (A.S. Wightman, Phys. Rev. 77, 521, 1950), при адиабатическом переходе из непрерывного спектра в дискретный пион захватывается на уровни с  $n = 14$ . Однако энергетические уровни атома водорода в системе  $Z-H$ , для которых  $n > n_0 \sqrt{\frac{R}{2(2\sqrt{Z+1})}}$ , являются общими уровнями всей системы (Л.И.Пономарев, Диссертация, ОИЯИ, Дубна, 1965). Здесь  $R$  - межъядерное расстояние в мезоатомных  $b = c = m_{\pi} r = 1$  единицах. Уже для  $Z < 10$   $n_0 \sim 6-7$  и, следовательно-

но, захват пионов происходит на общие уровни системы  $Z-H$ .

В модели больших мезомолекул предполагалось, что в первом приближении все электроны молекулы равноправны в отношении атомного (молекулярного) захвата мезона, т.е. предполагалось, что имеет место  $Z$ -закон на стадии посячки мезона. В этом случае вероятность захвата мезона на общие мезомолекулярные уровни в молекуле  $Z_m H_n$  есть  $P_H = \frac{n}{mZ + n}$ . Основная же часть захвачившихся молекулой мезонов  $1 - P_H = \frac{mZ}{mZ + n}$  опускается вниз по энергетическим уровням  $Z \Pi^-$ -атомов и захватывается ядрами  $Z$ . Таким образом, на стадии атомного (молекулярного) захвата  $mZ/(mZ+n)$ -часть пионов выключается из игры: эти пионы не могут захватиться связанным водородом. Только малая часть пионов,  $\alpha = \frac{n}{mZ + n} \sim Z^{-1}$ , остановившихся в водородосодержащем веществе  $Z_m H_n$ , которая попадает на общие мезомолекулярные уровни  $n$ , может дать вклад в захват пионов связанным водородом. Пономаревым было показано, что с общих уровней  $N$  мезомолекулы пион за счет конкурирующих Оже- и радиационных переходов попадает на разделенные уровни  $n$  и  $n'$  мезоатомов  $pH^-$  и  $Z \Pi$  с вероятностями  $W_{Nn}$  и  $W_{Nn'}$ , соответственно. На этой стадии происходит существенное перераспределение "общих" пионов между водородом и более тяжелым атомом  $Z$ , причем  $W_{Nn'}/W_{Nn} = Z^2$ . Таким образом, согласно модели больших мезомолекул вероятность захвата пионов связанным водородом

$$W = \frac{a_z n}{mZ + n} Z^{-2} \sim Z^{-3}, \quad (4)$$

где  $a_z$  - коэффициент пропорциональности.

Модель больших мезомолекул естественным образом объяснила отсутствие "эффекта плотности" в водородосодержащих веществах и отсутствие перехвата на примеси тяжелых атомов в водородосодержащих веществах. По существу, вопрос о перехвате мезонов в водородосодержащих веществах был нацело снят с повестки дня, поскольку мезомолекулярный механизм подавления захвата пионов связанным водородом полностью объяснил все основные особенности наблюдавшегося явления.

Ранее нами была изучена  $Z$ -зависимость вероятности захвата пионов ядрами связанного водорода на примере бинарных соединений элементов второго периода таблицы Менделеева ( $Z \leq 8$ ). В работе /10/ область изменения  $Z$  была несколько расширена. Для

$Z \leq 8$  данные хорошо описываются зависимостью (4), тогда как в гидридах  $\text{NaNH}$  и  $\text{CaH}_2$  пионы захватываются водородом значительно эффективнее, чем это следует из формулы (4). В формулу (4) входит коэффициент  $a_z$ , определяемый из опыта. Коэффициент  $a_z$  учитывает возможные отклонения закона посадки пионов от  $Z$ -закона, особенности химического строения данной молекулы и пр. Для атомов второго периода таблицы Менделеева  $a_{II} \sim I$ , тогда как при переходе к третьему и четвертому периодам ( $\text{Na}$  и  $\text{Ca}$ ) коэффициент  $a_z$  значительно возрастает:  $a_{\text{Na}} = 3,6 + 0,6$  и  $a_{\text{Ca}} = II,0 + I,4$ .

Измерения захвата пионов ядрами водорода, входящего в состав сложных соединений типа  $Z'_k Z_m H_n$ , показали /II/, что в этом случае формула (4) принимает вид (Л.И.Пономарев. ЯФ, 6, 388, 1967)

$$W = \frac{a_z \gamma' (Z')^{-2} + a_z \gamma Z^{-2}}{mZ + kZ' + n}, \quad \gamma + \gamma' = n \quad (5)$$

( $\gamma$  и  $\gamma'$  - число связей ядер  $Z$  и  $Z'$  с водородом). Результаты /II/ хорошо совпадали с предсказаниями модели больших мезомолекул, которая позволила с единой точки зрения описать захват пионов в сложных водородосодержащих соединениях разных классов.

При изучении захвата в симметричных системах вида  $R(ZHn)_q$ , в которых имеется  $q$  тождественных водородосодержащих групп, связанных с центральным атомом или группой атомов  $R$  /II/, было установлено подавление вероятности захвата в  $q$  раз /II/.

Как известно, свойства вещества определяются не только типом и числом атомов, входящих в состав молекулы, но и геометрией молекулы, ее структурой. Причем структура соединений оказывает весьма значительное влияние на их свойства. В работе /I2/ мы предприняли попытку изучения влияния строения молекул на захват пионов связанным водородом. Оказалось, что условия захвата пионов водородом алифатических соединений не изменяются при увеличении длины линейной молекулы (от  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  до  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$  и  $(\text{CH}_2)_n$ ) и при переходе к циклической молекуле. В  $\text{C}_6\text{H}_6$  захват подавлен примерно в два раза по сравнению с молекулой  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , также имеющей циклическое строение, что, по-видимому, связано с изменением типа гибридизации связи  $\text{C}-\text{H}$  при переходе от алифатических к ароматическим соединениям. Совпадение значений  $W$  для пропилового эфира и его

изомера указывает на отсутствие больших изомерных эффектов в захвате пионов. Проведенные исследования показали, что пространственное строение водородосодержащих соединений не оказывает заметного влияния на вероятность захвата пионов ядрами связанного водорода. Это дает возможность изучать особенности химических связей  $Z-\text{H}$  на основе стандартных формул модели больших мезомолекул, независимо от структуры этих соединений.

В 1973 г. мы вернулись к вопросу об эффекте тождественных групп /I2/. Оказалось, что если при обработке результатов работы /II/ принять для насыщенных соединений углерода  $a_c = 2,05 \pm 0,04$  /I2/, можно сделать вывод, что в исследованных солях эффект тождественных групп не имеет места. Анализ результатов измерения  $W$  для различных типов органических молекул, содержащих тождественные группы, и солей аммония с новыми, более точными значениями коэффициента  $a_z$  указывает на отсутствие эффекта тождественных групп в органических молекулах и солях аммония. Наблюдаемое подавление захвата  $\xi$  в большинстве случаев сильно отличается от  $q$  и в случае органических молекул обуславливается, по-видимому, индуктивным влиянием заместителей (см. гл. IV). Возможно, что в солях аммония подавление связано с поляризующим действием анионов кислот.

Вместе с тем, наши новые измерения подтверждают вывод о действии эффекта тождественных групп в основаниях. В табл. I приведены все имеющиеся данные по исследованию этого эффекта в основаниях. Она включает в себя результаты наших измерений с мишенями  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{B}(\text{OH})_3$  и  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  и данные работы /II/. Как видно из таблицы I, эффект проявляется для оснований вполне убедительно.

Таблица I.

Соединение	$W \cdot 10^4$	$q$	$= \frac{W_M}{W_0}$	Соединение	$W_0 \cdot 10^4$	$q$	$= \frac{W_M}{W_0}$
$\text{KOH}$	$6,7 \pm 2,1$ /II/	1	$I, I \pm 0,3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$6,3 \pm 1,8$ /II/	3	$2,4 \pm 0,6$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5,7 \pm 1,4$ /II/	2	$I,9 \pm 0,4$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$5,6 \pm 1,0$	3	$2,7 \pm 0,6$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$3,3 \pm 1,2$ /II/	2	$I,8 \pm 0,6$	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	$2,2 \pm 0,8$	4	$4,8 \pm 1,6$
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$2,5 \pm 0,7$	2	$2,2 \pm 0,6$	$\text{B}(\text{OH})_3$	$5,6 \pm 1,0$	3	$3,3 \pm 0,6$

\*  $W_M$  вычислялось по формуле (5) при  $a_0 = 1,28 \pm 0,15$  для кислорода.

Статистический анализ данных таблицы I дает соотношение  $\epsilon = (0,99 \pm 0,07) q$ . Таким образом, эффект тождественных групп не наблюдается для солей и органических молекул, содержащих тождественные водородосодержащие группы. Проявление эффекта тождественных групп только в основаниях представится странным и не имеет объяснения.

В третьей главе описываются эксперименты, в которых был впервые наблюден перехват пионов с атомов водорода на атомы Z, изучался механизм перехвата и атомный захват пионов, впервые наблюден и исследован перехват пионов с атомов связанного водорода.

До проведения наших опытов было предпринято несколько попыток обнаружения перехвата пионов с атомов водорода на атомы Z в смесях  $H_2 + Z$ . Все они оказались неуспешными. В работе (О.А.Займидорога и др. ЖЭТФ, 44, 1852, 1963), выполненной в ОИЯИ на диффузионной камере, определялась доля пионов, захватившихся атомами He, добавлявшегося в качестве примеси к водороду. В пределах ошибок измерений результаты совпадали с предсказаниями Z-закона. Не был наблюден перехват пионов в газовых смесях водорода с He и азотом в Беркли (D. Bartlett et al. Phys. Rev., 136, 1452, 1964), концентрации примесей в этом эксперименте составляли несколько процентов. Неудачными оказались еще две попытки (K. Derrick et al. Phys. Rev., 151, 82, 1966) поиска перехвата в жидкой смеси  $H_2 + D_2$  с помощью сцинтилляционных X-телескопов и в водородной пузырьковой камере с малой примесью He (~1%). Общим недостатком этих экспериментов была малая статистическая точность результатов, обусловленная низкой эффективностью аппаратуры. Главной же причиной неуспеха были просчеты в постановке опыта: все попытки обнаружения перехвата проводились по аналогии с данными о перехвате мюонов при малых концентрациях примесей Z.

Так как время жизни  $\mu^-$ -мезона в  $p\mu^-$ -атоме значительно превышает длительность всех каскадных переходов, то при малых концентрациях примеси Z  $\mu^-$ -мезон успевает достичь K-орбиты и, длительно пребывая на ней, эффективно перехватывается при столкновении  $p\mu^-$ -атома с атомами Z даже при малых концентрациях атомов Z ( $\leq 10^{-3}$ ). Иная картина имеет место при перехвате  $\pi^-$ -мезонов. Так как скорость ядерного захвата из низших состояний  $p\pi^-$ -атома весьма велика, то перехват  $\pi^-$ -мезона на атомы Z возможен только с высоких уровней  $p\pi^-$ -атома и интенсивно может идти лишь при больших концентрациях атомов примеси Z.

Перехват пионов ( $\pi^-$ ) был обнаружен нами в бинарных газовых смесях водорода с He, Ne, Ar,  $N_2$  [13]. В измерениях использовались газовые мишени высокого давления, представляющие собой шаровые стальные сосуды объемом 900 см<sup>3</sup> с толщиной стенок ~6 мм и ~3 мм - в зависимости от предельного давления газовой смеси. Захват остановившихся пионов водородом идентифицировался по реакции (2). Мишень наполнялась водородом, к которому затем под избыточным давлением добавлялось различное количество газа Z, т.е. изменялась относительная концентрация C газа Z при фиксированной плотности водорода. Для каждой смеси газов была найдена зависимость скорости счета пар  $\gamma$ -квантов  $N_{\gamma\gamma}$  от толщины тормозящего фильтра R. Результаты одной из серий таких измерений приведены на рис. 3.

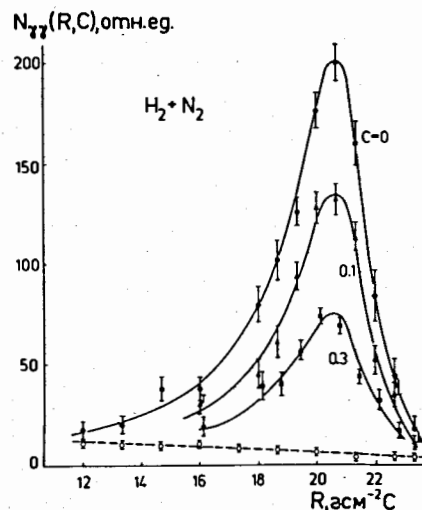


Рис. 3. Кривые выхода  $\pi^0$ -мезонов от газовой смеси  $H_2 + Z$  при различных концентрациях азота и плотности водорода в мишени  $n_H = 9,7 \cdot 10^{-2} n_H^0$ , где  $n_H^0 = 4,2 \cdot 10^{22}$  атомов/см<sup>3</sup> - плотность жидкого водорода. Концентрации азота указаны цифрами у кривых. Пунктирная кривая проведена по точкам, полученным с вакуумированной мишенью.

В общем случае вероятность ядерного захвата водородом останавливающегося в газовой смеси  $H_2 + Z$  пиона

$$W(C) = P(C) \cdot q(C), \quad (6)$$

где  $P(C)$  - вероятность атомного захвата пиона водородом в смеси;  $q(C)$  - вероятность захвата пиона протоном в  $p\pi^-$ -атоме при наличии конкурирующего процесса перехвата;  $C$  - относительная атомар-



ная концентрация примеси  $z$ ,  $C = n_z/n_H$ ,  $n_1$  - число атомов  $1$  в  $1 \text{ см}^3$ . Точно рассчитать вероятность атомного захвата в настоящее время не представляется возможным.

Для определения закона атомного захвата пионов нами был выполнен специальный эксперимент<sup>/14/</sup>. Наиболее простым для нашего метода является изучение атомного захвата в смесях газов, где вероятности захвата пионов различными ядрами определяются первоначальной посадкой пиона на атом. Для исключения перехвата мы использовали газовую смесь  $^3\text{He} + \text{N}_2$ .  $\Pi^-$ -мезоны останавливались в газовой мишени высокого давления, наполненной смесью  $\text{He}^3$  и  $\text{N}_2$ . Захват  $\Pi^-$ -мезонов в  $\text{He}^3$  в 15% случаев сопровождается перезарядкой  $\Pi^- + \text{He}^3 \rightarrow \Pi^0 + \text{H}^3$ . (7)

В случае же захвата  $\Pi^-$ -мезонов ядрами  $\text{N}$  перезарядка резко подавлена (вероятность ее не превышает  $10^{-4}$ )/6/. Это позволяет разделить процессы захвата  $\Pi^-$ -мезонов ядрами  $\text{He}^3$  и  $\text{N}$  и регистрировать захват  $\Pi^-$ -мезонов только ядрами  $\text{He}^3$  по реакции (7). Из полученных результатов следовало, что первоначальная посадка пионов на атомы гелия-3 и азота в газовой смеси происходит пропорционально тормозным способностям атомов.

Анализ экспериментальных данных по перехвату<sup>/13/</sup> показал, что в смесях водорода с другими газами имеет место перехват пионов с атомов водорода на атомы  $Z$ , перехват становится заметным при концентрациях  $C \sim 0,1$ . В отличие от  $\mu^-$ -мезонов имеет место перехват на атомы  $\text{He}$ , причем его интенсивность несущественно отличается от интенсивности перехвата на другие атомы. Другой важной особенностью перехвата оказалась независимость его интенсивности от давления газовой смеси - интенсивность перехвата зависит только от концентрации примеси  $C$ .

Полученные результаты анализировались на основе следующей феноменологической модели: 1) Пионы тормозятся в смеси газов  $\text{H}_2 + Z$  и захватываются на высокие уровни мезоатомов (мезомолекул) водорода и газа  $Z$  с вероятностями, пропорциональными их атомным тормозным способностям. Образующаяся молекула  $\text{H}_2\Pi^-$  быстро диссоциирует с образованием возбужденного  $p\Pi^-$ -атома. 2) В результате столкновений возбужденного  $p\Pi^-$ -атома с атомами водорода и примеси  $Z$  пион захватывается протоном или перехватывается на атом  $Z$ . 3) Скорость захвата пиона протоном в  $p\Pi^-$ -атоме пропорциональна числу столкновений  $p\Pi^-$ -атома с атомами  $\text{H}$  и  $Z$ :

$A_p = a n_H + b n_Z + g$ . Здесь  $g$  - скорость захвата пиона протоном в изолированном  $p\Pi^-$ -атоме, она не зависит от столкновений. Скорость перехвата пионов  $A_Z = f \cdot n_Z$ .

В принятых обозначениях вероятность  $q(C)$  равна:

$$q(C) = \frac{1 + \lambda C + g/a n_H}{1 + (\lambda + \lambda')C + g/a n_H} \quad (8)$$

где  $\lambda = f/a$  и  $\lambda' = b/a$  - относительные скорости перехвата и захвата  $\Pi^-$ -мезона протоном при столкновениях  $p\Pi^-$ -атома с атомами  $Z$  при  $C = 1$ . Наблюдавшаяся нами независимость  $q(C)$  от  $n_H$  означает, что скорость  $g$  мала по сравнению с  $A_p$  и  $A_Z$ . При  $g = 0$ ,  $\lambda = \text{const}$  и  $\lambda' = \text{const}$  формула (8) хорошо описывает полученную из опыта зависимость  $q(C)$ . Найденные значения  $\lambda$  подчиняются линейной зависимости

$$\lambda = (0,7 \pm 0,2) z \quad (9)$$

Для коэффициента  $\lambda'$  были получены значения, совпадающие в пределах погрешности, с нулем. Неравенство  $\lambda > \lambda' \sim 0$  для всех смесей свидетельствует об отсутствии заметного влияния столкновений  $p\Pi^- + Z$  на скорость захвата пиона протоном в  $p\Pi^-$ -атоме.

Считая в скоростях  $A_p$  и  $A_Z$  коэффициенты  $a$  и  $f$  не зависящими от температуры и плотности водорода или меняющимися с ними одинаково, получим для приведенной (к условиям жидкого водорода) константы перехвата  $\Pi^-$ -мезонов оценку:

$$\lambda_Z^{\pi} \geq 3 \times 10^{11} z \text{ c}^{-1} \quad (10)$$

Это почти на два порядка величины превышает приведенную константу  $\lambda_Z^{\mu} \approx 8 \cdot 10^9 z \text{ c}^{-1}$  (С.Г.Басиладзе и др. ЖЭТФ, 49, 1042, 1965; A. Piacchi et al. Nuovo Cim., 52A, 1274, 1967).

Выделенное положение среди смесей  $\text{H}_2 + Z$  занимает смесь  $\text{H}_2 + \text{D}_2$ . Так как  $d\Pi^-$ -атом электронейтрален, можно ожидать, что в смеси  $\text{H}_2 + \text{D}_2$  будет идти интенсивный обратный перехват пионов от дейтерия к водороду, т.е.  $\lambda \ll 1$ . На опыте<sup>/15/</sup> величины  $\lambda$  и  $\lambda'$  для смеси  $\text{H}_2 + \text{D}_2$  оказались равными:  $\lambda = 0,4 \pm 0,1$ ,  $\lambda' = 1,3 \pm 0,4$ . Значение  $\lambda'$  для смеси  $\text{H}_2 + \text{D}_2$  получено близким к единице, т.е. вероятности захвата  $\Pi^-$ -мезона протоном в  $p\Pi^-$ -мезоатоме при столкновении мезоатома с атомами водорода и дейтерия практически одинаковы. Это является естественным следствием того, что электромагнитные свойства атомов  $\text{H}$  и  $\text{D}$  весьма близки. Для смеси  $\text{H}_2 + \text{D}_2$ , в отличие от смесей водорода с другими элементами,  $\lambda' > \lambda$ .

Это означает, что при столкновении  $p\pi$ -мезоатома с атомом дейтерия ядерный захват  $\pi$ -мезона протоном в  $p\pi$ -мезоатоме более вероятен, чем перехват  $\pi$ -мезона к нейтрону.

Позднее /16, 17/ мы продолжили изучение перехвата пионов. В новых, более детальных и более точных опытах было установлено, что экспериментальные данные хорошо описываются выражением для вероятности ядерного захвата пиона водородом в смесях  $H_2 + Z$

$$W(C) = \frac{1}{(1 + s_0^H C)(1 + \Lambda C)} \quad (II)$$

с двумя варьируемыми параметрами  $s_0^H$  и  $\Lambda$ . Здесь  $s_0^H = \frac{s_Z}{s_H}$  — относительная (по водороду) тормозная способность атома  $Z$  для пионов, имеющих "нулевую" кинетическую энергию. Наилучшее описание данных для всех газов, кроме  $CO_2$ , достигалось при

$$\Lambda = AC^{1/3}, \quad s_0^H = A = \text{const.} \quad (I2)$$

Тот факт, что константа перехвата  $\Lambda$  и параметр  $s_0^H$ , описывающий атомный захват, определяются одной и той же константой  $A$ , означает, что атомный захват пионов и перехват (мезоатомная перезарядка) происходят, в первом приближении, по одному и тому же механизму. В возбужденном  $p\pi$ -атоме  $\pi$ -мезон находится на большом расстоянии от протона и захватывается атомом  $Z$  как свободный (связь пиона с протоном в возбужденном мезоатоме можно, по-видимому, в хорошем приближении пренебречь).

Любопытно отметить, что полученные из опыта значения  $s_0^H$  близки по величине к числу электронов во внешней оболочке атома  $Z$ . Это можно рассматривать как указание на то, что в атомном захвате мезонов преимущественно участвуют электроны внешней оболочки атома  $Z$ . Для всех газов, кроме  $CO_2$ , значения  $s_0^H$  и  $\Lambda$  описываются линейной зависимостью от  $Z^{1/3}$  (рис.4)

$$s_0^H = (7,1 \pm 0,1)(Z^{1/3} - 1). \quad (I3)$$

Следует отметить, что в интервале изменения  $Z$  от Ne до Ar зависимость  $\Lambda(Z)$ , определяемая соотношениями (I2)-(I3), совпадает в пределах погрешностей с нашим прежним результатом  $\Lambda = (0,7 \pm 0,2)Z$ .

В статистической модели атома Томаса-Ферми квадраты радиусов атомов пропорциональны  $Z^{1/3}$  (П.Гамбош. Статистическая теория атома и ее применения. ИЛ, М., 1951). В таблице 2 приведены рассчитанные по экспериментальным данным отношения квадратов ра-

диусов атомов Ne, Ar, Kr и Xe (в единицах  $a_0$ ) к величине  $s_0^H$ . Значения радиусов атомов получены методом рентгеноструктурного анализа (П.Гамбош. Статистическая теория атома и ее применения. ИЛ, М., 1951). Как видно из таблицы 2, зависимость  $r^2(Z)$  хорошо описывается формулой (I3). Отсюда следует, что вероятности

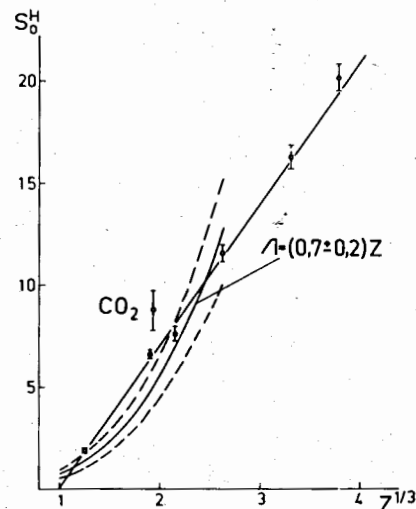


Рис. 4.

Зависимость относительной атомной тормозной способности  $s_0^H$  от  $Z$ . Прямая  $s_0^H = (7,1 \pm 0,1)(Z^{1/3} - 1)$ . Пунктиром показаны погрешности в определении зависимости  $\Lambda = (0,7 \pm 0,2)Z$ .

атомного захвата мезонов и относительные скорости перехвата для одноатомных газов пропорциональны геометрическим сечениям атомов.

Таблица 2

Газ	Ne	Ar	Kr	Xe
$r$	2,88	3,64	3,98	4,35
$r^2/s_0^H$	1,00	1,15	0,97	0,96
$r^2/s_0^H$	0,35	0,31	0,24	0,22

Зависимость относительной скорости перехвата  $\Lambda$  от концентрации примеси  $C$  связана, по-видимому, с тем, что перехват происходит из нескольких возбужденных состояний  $p\pi$ -атома. Вклад каждого состояния  $n$  в перехват определяется не только соотношением между скоростями перехвата и девозбуждения  $p\pi$ -атома, но и

вероятностью образования этого состояния  $\gamma_n$ . С увеличением концентрации С вклад перехвата из состояний с высокими возбуждениями будет расти, что приведет к обеднению заселенности состояний с меньшими возбуждениями, т.е.  $\gamma_n = \gamma_n(C)$ . Поскольку сечение перехвата растет с номером возбуждения рПГ-атома, это приведет к росту  $\Lambda$  с увеличением концентрации С. К такому же эффекту будет приводить и обеднение заселенности состояний рПГ-атома с малыми возбуждениями, из которых в основном происходит ядерный захват пиона протоном ( $\omega \sim 1/n^3$ ).

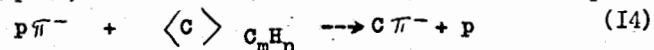
Проведенное нами изучение захвата пионов связанным водородом /10,11/ показало, что этот эффект может быть использован для исследования характера связей водорода в химических соединениях. Первые попытки реализации подобной программы /19/ показали, что в большинстве случаев наблюдаемые на опыте эффекты проявления особенностей химической связи атомов водорода составляют  $\sim 10^2\%$ . Хотя мезомолекулярный механизм подавления захвата пионов связанным водородом удовлетворительно объясняет имеющиеся данные /19,20/, для надежного выделения "химических эффектов" необходимо иметь более точную оценку роли других возможных механизмов подавления захвата пионов связанным водородом.

В работе /21/ была предпринята попытка улучшить прежнюю оценку возможного вклада перехвата — одного из таких механизмов, в подавление захвата пионов связанным водородом. В водородосодержащих химических соединениях перехват, если он имеет место, происходит на фоне весьма интенсивных ( $\sim 10^2 - 10^4$ ) мезомолекулярных механизмов подавления захвата пионов связанным водородом, что затрудняет его наблюдение. В опытах /21/ в качестве мишеней использовались системы  $Z_m H_n + X$ : растворы жидкостей  $C_6H_6 + CCl_4$  и  $C_{10}H_{22} + CCl_4$ , смешивающихся в любых пропорциях и слабо взаимодействующих друг с другом при растворении, и газовые смеси  $CH_4 + Ar$  и  $C_2H_4 + Ar$ , а также смесь  $H_2O + D_2O$ . Во всех случаях количество вещества  $Z_m H_n$  в мишени фиксировано, изменялась только доля примеси X. При обработке данных предполагалось, что посадка пиона на компоненты смеси пропорциональна их тормозным способностям.

Установлено подавление захвата пионов водородом метана и этилена, зависящее от концентрации газа-примеси (Ar). Оно обусловлено перехватом пионов атомами аргона с атомов водорода молекулы  $C_m H_n$ . По-видимому, имеет место следующий механизм пере-

хвата: захватившийся на один из общих мезомолекулярных уровней системы  $C_m H_n$  пион, опускаясь вниз, достигает, наконец, разделенных уровней рПГ- и СПГ-атомов. Образовавшийся рПГ-атом покидает молекулу и, блуждая в веществе, при столкновениях с атомами С и Ar может передать им пион по реакции (I). Механизм перехвата включается в момент отделения рПГ-атома от мезомолекулы  $C_m H_n$ . Перехват пионов с атомов связанного водорода происходит менее интенсивно: константы перехвата пионов с мезоатомами  $\langle r_{ПГ} \rangle$ , образующихся в водородосодержащих веществах,  $\langle \Lambda_{Ar} \rangle = \langle \Lambda_{C} \rangle = 5,0 \pm 0,7$  и  $\langle \Lambda_C \rangle = 1,0 \pm 0,4$  меньше значений соответствующих констант  $\Lambda_{Ar} = 8,8 \pm 0,9$ ,  $\Lambda_{C} = 8,4 \pm 0,9$  и  $\Lambda_C = 5,5 \pm 0,7$  для смесей  $H_2 + Z$  /17/ (все  $\Lambda_i$  приведены к  $C_i = 0,5$ ). Если считать, что интенсивность перехвата  $\sim n^4$  ( $n$  — главное квантовое число возбужденного рПГ-атома), это различие не кажется неожиданным, поскольку рПГ-атом образуется при развале мезомолекулы  $Z_m H_n$  с меньшим возбуждением, чем при развале мезомолекулы  $H_2$ . Проведенные опыты позволили констатировать, что перехват пионов имеет место не только в механических (газовых) смесях атомов, но и в химических соединениях и их смесях. Этот механизм работает всегда, когда образуется мезоатом водорода рПГ в присутствии других атомов Z (свободных или связанных).

Поскольку интенсивность перехвата пионов на атомы Z в смесях  $H_2 + Z$  и  $Z_m H_n + Z$  заметно различается, учесть перехват пионов в водородосодержащих соединениях по имеющимся данным о перехвате в смесях  $H_2 + Z$  невозможно. Для изучения перехвата пионов с  $\langle r_{ПГ} \rangle$ - атомами, образующихся на связанном водороде, мы сравнивали перехват пионов на углерод в чистом метане, этане, этилене и в смесях этих газов с водородом /18/. Поскольку в смесях  $H_2 + C_m H_n$  основная доля водородных мезоатомов образуется на свободном водороде, оказывается возможным выделить канал перехвата



и сравнить его интенсивность с интенсивностью процесса



который имеет место в химических соединениях типа  $C_m H_n$ .

В ряду однотипных химических соединений — насыщенных углеводородов  $C_m H_n$  характер химической связи С-Н не изменяется при переходе от одного соединения к другому. Поэтому коэффициенты  $a_c$ , вычисляемые по экспериментальным значениям вероятностей  $W$  по

формуле (8) при  $\chi = \xi = 0$ , должны были бы иметь одинаковые значения для всех молекул  $C_mH_n$ . Наличие перехвата  $\Pi^-$ -мезонов на углерод будет приводить к зависимости коэффициента  $a_c$  от "концентрации" атомов углерода в этих молекулах, по которой можно судить об интенсивности процесса (15). То же самое справедливо и для ряда ненасыщенных углеводородов. Как показали измерения, коэффициент  $a_c$  в пределах погрешностей измерений монотонно уменьшается с увеличением "концентрации" углерода в молекулах  $C_mH_n$  обоих рядов соединений. В то же время при переходе от полиэтилена и циклогексана к этилену, имеющему при одинаковом значении концентрации углерода другой тип химических связей, коэффициент  $a_c$  меняется скачком, аналогичным наблюдавшемуся ранее<sup>/20/</sup>. Константа  $\langle \Lambda_c \rangle = 1,6 \pm 0,2$ , это совпадает в пределах погрешностей измерений со значением  $\langle \Lambda_c \rangle = 1,0 \pm 0,4$ , полученным ранее<sup>/21/</sup>. По феноменологической модели<sup>/13/</sup> константа  $\langle \Lambda_c \rangle$  равна отношению скоростей перехвата (15) и девозбуждения, приводящего к захвату (2) в столкновениях мезоатома с атомами связанного водорода. Близость величины  $\langle \Lambda_c \rangle$  к единице означает, что скорости перехвата (15) и девозбуждения, приводящего к захвату (2), для  $\langle p\Pi^- \rangle$ -мезоатомов одинаковы.

В пределах погрешностей измерений константа перехвата пиона со свободного водорода на углерод молекул  $C_mH_n$  одинакова для атома углерода, входящего в состав метана, этана и этилена,  $\Lambda_c = 4,6 \pm 0,3$  и совпадает со значением  $\Lambda_c = 5,0 \pm 0,5$ , которое можно получить интерполяцией данных<sup>/17/</sup> для смесей  $H_2 + Z$  в том же диапазоне концентраций углерода.

Четвертая глава посвящена экспериментальному изучению особенностей химических связей водорода в некоторых типах соединений.

Как было показано в предыдущих главах, испытавший ядерный захват водородом, входящим в молекулу, пион при захвате молекулой замещает один из электронов связи, удерживающий атом водорода в молекуле, и оказывается на мезомолекулярной орбитали, обеспечивающей связь  $Z - H$ . Вероятность того, что при девозбуждении системы пион образует изолированный  $p\Pi^-$ -атом, зависит помимо других факторов от распределения плотности электронов связи между  $Z$  и  $H$ . Если мы сможем хорошо учесть влияние других факторов, таких как мезомолекулярное подавление и влияние перехвата пионов, то получим метод прямого экспериментального изучения распределения плотности электронов связи  $Z - H$ . Основа для такого подхода была за-

ложена нашими опытами по изучению мезомолекулярного механизма подавления захвата пионов связанным водородом (главы 1 и 2) и изучению перехвата пионов (глава 3). Как оказалось, перехват с атома связанного водорода происходит менее интенсивно, чем со свободного (в 3-5 раз). Более того, в ряду однотипных соединений, которые могут представлять интерес для исследования, относительное влияние перехвата пионов с атомов связанного водорода совсем невелико. Поэтому до разработки метода точного учета вклада перехвата пионов перехват в довольно хорошем приближении можно не принимать во внимание. На этой основе нами было предпринято несколько попыток изучения особенностей химических связей водорода в специально выбранных наборах водородосодержащих соединений.

Кислоты и основания являются хорошим примером соединений, в которых одна и та же связь  $Z - H$  резко отличается по своим свойствам. При переходе от гидроокисей металлов к кислотам свойства связи  $O - H$  резко меняются. В теории электронных смещений (Л.Гаммет. Основы физической органической химии. Москва, "Мир", 1972) легкость, с которой кислоты диссоциируют в водных растворах, связывается с уменьшением электронной плотности у протона. Это должно проявляться в уменьшении вероятности захвата пионов протонами кислот с увеличением силы кислоты. Ниже излагаются результаты изучения захвата пионов водородом кислородосодержащих кислот и гидроокисей металлов<sup>/22/</sup>. Полученные из опыта значения  $w_x^a$  для исследованных соединений приведены в таблице 3. Там же для сравнения даны вычисленные по формуле (5) с учетом эффекта тождественных групп ожидаемые значения вероятностей захвата  $w_x^M$  и показатели констант диссоциации кислот в водных растворах  $pK_f$ . Здесь  $\varepsilon = w_x^M / w_x^a$  - подавление эффекта по сравнению с ожидаемым по модели больших мезомолекул.

Для кислот первой группы  $\Pi^0$ -мезоны от реакции (2) не наблюдались, в таблице 3 приведены верхние граничные оценки величин  $w_x^a$  и  $\varepsilon$  на 90% -ном уровне достоверности. По величине подавления исследованные нами вещества распадутся на три группы:

$\varepsilon \sim 1$ ,  $\varepsilon \sim 2-4$  и  $\varepsilon \geq 20$ . Для ортоборной кислоты и гидроокисей алюминия и циркония значения вероятностей захвата в пределах ошибок измерений совпадают с ожидаемыми по модели больших мезомолекул. Это означает, что распределение электронной плотности в связях  $O - H$  в гидроокисях металлов, слабой ортоборной кислоте и воде примерно одинаково. С уменьшением электронной плотности у



протона в ряду  $Zr(OH)_4 \dots H_2SO_4$  прочность связи протона с кислородом уменьшается и, соответственно, возрастает сила кислоты.

Таблица 3

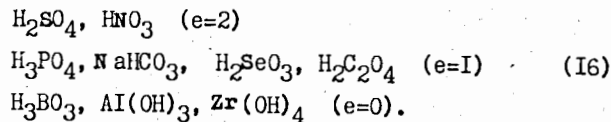
Кислота	$w_x^3 \cdot 10^4$	$w_x^N \cdot 10^4$	$\mathcal{E}$	$pK_I$
$H_2SO_4$	0,2	$4,0 \pm 0,5$	$\geq 20$	- 3,0
$HNO_3$	0,2	$6,2 \pm 0,7$	$\geq 30$	- 1,3
$H_2C_2O_4$	0,1	$4,3 \pm 0,5$	$\geq 40$	- 1,3
$H_2SeO_3$	$0,9 \pm 0,5$	$5,6 \pm 0,4$	$3,7 \pm 2,1$	2,6
$H_3PO_4$	$1,6 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,7$	2,1
$NaHCO_3$	$2,1 \pm 0,5$	$4,8 \pm 0,7$	$2,3 \pm 0,5$	3,9
$H_3BO_3$	$5,6 \pm 0,1$	$6,2 \pm 0,7$	$1,1 \pm 0,2$	9,2
$Al(OH)_3$	$5,6 \pm 1,0$	$5,0 \pm 0,6$	$0,9 \pm 0,2$	9,2
$Zr(OH)_4$	$2,6 \pm 0,8$	$2,6 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,4$	-

Как установлено на опыте, по величине  $pK_I$  кислородосодержащие кислоты  $H_nXO_m$  можно разделить на четыре класса. Внутри каждого класса кислоты имеют одинаковую структуру. Если положительный заряд центрального атома принять равным формальному заряду  $e = m - n$ , то между ним и силой кислоты (определяемой величиной  $pK_I$ ) можно установить полуколичественные корреляции (таблица 4).

Таблица 4

e	0	I	2	3
$pK_I$	7-II	1,5-3,0	0;-3	-10

Согласно классификации таблицы 4 и значениям  $pK_I$  (таблица 3), исследованные нами вещества можно расположить в порядке убывания силы в следующий ряд:

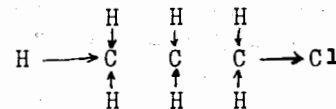


Из сопоставления ряда (I6) с расположением кислот по силе по определенному нами из опыта параметру  $\mathcal{E}$  (таблица 3) следует, что оба

ряда совпадают, если исключить органическую щавелевую кислоту  $H_2C_2O_4$ . Таким образом, наблюдается корреляция между уменьшением вероятности захвата  $\mathcal{E}$ -пионов протонами кислородосодержащих кислот и увеличением их силы. В рамках используемых нами представлений это означает, что с увеличением силы кислот растет ионность связи O-H.

При изучении особенностей химических связей в различных соединениях используются различные физические и химические методы: спектроскопия ЯМР, ИК-спектроскопия, исследование реакционной способности молекул и пр. Однако все используемые в настоящее время методы являются достаточно косвенными и имеют свои ограничения. Наш метод, чувствительный к распределению плотности электронов связи Z-H, является более прямым, поэтому представляется интересным попытаться определить экспериментально его возможности. Хороший путь для реализации подобной программы состоит в изучении захвата пионов ядрами водорода в ряду водородосодержащих соединений с известными различиями в характере связей Z-H и сравнении получаемых на опыте изменений в распределении электронной плотности связи Z-H по подавлению  $\mathcal{E}$ , с изменениями в характере связи Z-H, которые можно ожидать на основании известной физико-химической информации.

Мы изучали индукционное влияние (индукционный эффект) различных электроноакцепторных заместителей X на захват пионов ядрами водорода в органических соединениях типа  $C_mH_{n-k}X_k$  [19,23]. Отрицательный индукционный эффект состоит в смещении электронной плотности связей C-X, C-C и C-H под действием электроноакцепторного заместителя X в направлении заместителя. Смещение электронной плотности переацетается от атома к атому в направлении заместителя, как это, например, показано ниже для хлорпропана



Величина индукционной поляризации связей зависит от электроотрицательности заместителя  $\mathcal{E}_X$ . В нашем случае электроноакцепторных заместителей их индукционное влияние должно приводить к уменьшению электронной плотности у атомов водорода в замещенных соединениях  $C_mH_{n-k}X_k$  по сравнению с исходными углеводородами  $C_mH_n$ .

Наиболее сильный эффект наблюдается для метильных производных ( $\epsilon \sim 2,5$ ). Это связано с тем, что в насыщенных соединениях индукционный эффект наиболее сильно сказывается на атоме углерода, находящемся в  $\alpha$ -положении к заместителю. Заметно меньший эффект ( $\epsilon \sim 1,6$ ) в случае хлор- и нитропентана и циклогексана связан с тем, что электронные эффекты слабо передаются по насыщенной цепи. Как видно из рис.5, наблюдается четкая корреляция между значениями подавления захвата пионов ядрами водорода метильных групп и индукционными константами заместителей  $b_I$ . Подавление ядерного захвата удовлетворительно описывается линейной зависимостью от  $b_I$  для метильных производных

$$\epsilon = (4,7 \pm 0,6)b_I + (0,6 \pm 0,2). \quad (I7)$$

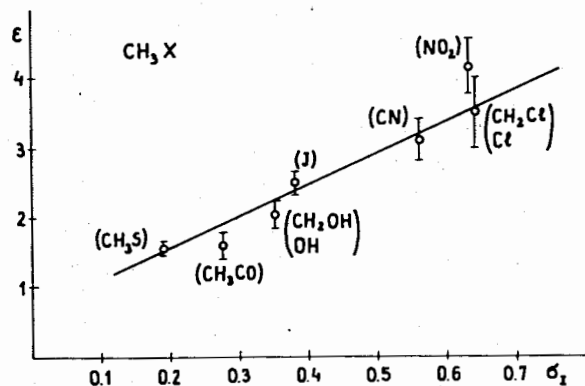


Рис. 5. Зависимость подавления  $\epsilon$  от индукционных констант заместителей  $b_I$  в метильных производных. В скобках указаны заместители X. Прямая описывается уравнением (I7).

Заметим, что на основании зависимости (I7) можно определить индукционную константу  $b_I$  для группы COCl, до настоящего времени неизвестную в химии. Она оказывается равной  $0,9 \pm 0,1$ .

Линейная зависимость величины подавления захвата пионов ядрами водорода метильных групп от индукционной константы заместителя

(как и корреляция между подавлением захвата  $\epsilon$  и электроотрицательностью заместителя  $Z_X$ ) показывает, что подавление захвата пионов обусловлено смещением электронной плотности от водорода.

В экспериментах, описанных в §§ I,2 IV главы, было показано, что коэффициент  $a_z$  (подавление  $\epsilon$ ) коррелирован с электронной плотностью у протона в молекуле. В экспериментах с гидридами<sup>24/</sup> мы определили коэффициенты  $a_z$  для ряда гидридов переходных металлов (в некоторых случаях для дигирида и тригирида одного и того же элемента).

Для гидридов переходных и соседних с ними щелочных и щелочноземельных металлов 4-6 периодов таблицы Менделеева наблюдается одинаковая закономерность изменения коэффициента  $a_z$ : уменьшение при переходе от щелочноземельного металла к металлу IV группы и практически постоянное значение  $a_z$  для металлов IV и V групп. Поскольку для протонированного водорода  $a_z \rightarrow 0$ , можно произвести оценку масштаба относительного изменения электронной плотности в атоме водорода в гидридах металлов внутри каждого периода. Анализ полученных данных показывает, что электронная плотность в атоме водорода уменьшается почти вдвое при переходе от гидридов I-II групп к гидридам элементов IV-V групп, где водород наиболее электроположителен.

В исследованных нами парах металлических гидридов нестехиометрического состава  $TiH_{1,65} - TiH_2$ ,  $VH_{0,78} - VH_{1,6}$  и  $NbH_{0,95} - NbH_{1,7}$  характер связи Me-H существенно не меняется с увеличением содержания водорода в гидриде - в пределах погрешностей наших измерений электронная плотность у протона в этих парах гидридов одинакова. Это согласуется с результатами измерений ЯМР в гидридах состава  $TiH_{1,61} - TiH_{1,97}$  при температурах ниже  $310^\circ K$  (B. Stalinsky et al., J. Chem. Phys., 34, 1191, 1961).

Совершенно иная картина наблюдается при изменении состава гидридов редкоземельных элементов. На рис. 6 приведена зависимость коэффициента  $a_z$  от Z для всех изученных нами гидридов металлов. Полученные экспериментальные значения  $a_z(Z)$  распадаются на две группы и располагаются вдоль двух прямых. При этом на одну прямую (I) попадают значения  $a_z$  для ионных гидридов (KН, CaH<sub>2</sub>, BaH<sub>2</sub>) и некоторых тригиридов (Y, La), а на другую (II) значения  $a_z$  для металлических гидридов. С этой точки зрения любопытно рассмотреть поведение пар дигирид-тригирид редкоземельных элементов. Как видно из рис.6, гидрид  $YH_{1,68}$  попадает на пря-

мую металлических гидридов, тогда как тригидрид  $\text{YH}_{2,9}$  лежит на прямой ионных гидридов. Это дает основание считать тригидрид иттрия ионным гидридом. Аналогичным образом ведут себя гидриды лантана. Следует заметить, что в случае  $\text{La}$  исключено влияние кристаллической структуры гидридов, так как она одинакова у  $\text{LaH}_2$  и  $\text{LaH}_3$ .

В рамках представлений модели больших мезомолекул различие в значениях коэффициентов  $a_z$  для гидридов одного элемента обусловлено различной электронной плотностью на атоме водорода в этих гидридах. Анализ уравнений прямых I и II

$$a_{\text{ион.}} = (3,02 \pm 0,12)Z - (47,8 \pm 2,7), \quad (18)$$

$$a_{\text{мет.}} = (1,49 \pm 0,06)Z - (27,8 \pm 1,5) \quad (19)$$

позволяет сделать вывод о том, что для гидридов исследованных нами элементов приведенная на один атом водорода плотность электронов в ионных гидридах примерно в два раза выше, чем в металлических.

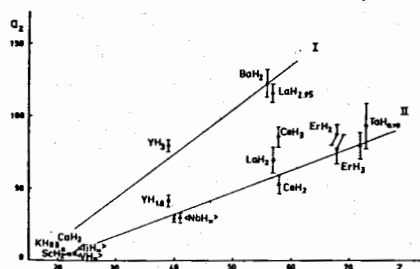


Рис. 6

Зависимость коэффициента  $a_z$  от атомного номера металла  $Z$ .

#### Основные результаты, изложенные в диссертации:

1. Создана экспериментальная установка на базе черенковских спектрометров полного поглощения и сцинтилляционных счетчиков, позволяющая эффективно регистрировать  $\text{P}^0$ -мезоны от реакции (2) при весьма низком уровне фона. Это примерно на два порядка величины улучшило уровень, на котором можно наблюдать эффект ( $W \geq 10^{-5}$ ).

2. Впервые экспериментально наблюден захват отрицательно заряженных остановившихся пионов ядрами связанного водорода в водородо-содержащих веществах  $Z_m Z_k^+ H_n$  и измерена вероятность этого процесса  $W$ . Показано, что этот захват резко подавлен (до уровня  $\sim 10^{-2}$ ), его вероятность  $W \sim Z^{-3}$ , где  $Z$  — атомный номер элемента, с которым химически связан водород.

3. Экспериментально проверены предсказания модели перехвата Пановского. Показано, что подавление захвата пионов связанным водородом имеет локальный характер и обусловлено не механизмом Пановского, а каким-то иным механизмом, вклад механизма Пановского в подавление захвата мал.

4. Экспериментально показано, что вероятность перезарядки остановившихся пионов на ядрах  $< 10^{-4}$  для ряда ядер от  $\text{Li}$  до  $\text{Pb}$ , кроме  ${}^3\text{He}$ . Это дает возможность использовать ядерную реакцию  $\text{P}^- \rightarrow \text{P}^0 n$  для выделения захвата пионов ядрами водорода, входящего в молекулы.

5. Полученные экспериментальные результаты послужили основой для пересмотра представлений о механизме захвата пионов связанным водородом и создания модели больших мезомолекул.

6. Проведены систематические измерения вероятности захвата пионов водородом в сложных молекулах  $Z_m Z_k^+ H_n$  различного типа, на большом экспериментальном материале показана справедливость модели больших мезомолекул.

7. Впервые экспериментально наблюден радиационный захват пионов ядрами. Показано, что вероятность этого процесса составляет  $(1-3) \cdot 10^{-2}$  для ряда ядер от  $\text{Li}$  до  $\text{Pb}$ .

8. Впервые экспериментально наблюден перехват пионов с атомов водорода на атомы  $Z$  в смесях водорода с другими газами ( $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ). Показано, что перехват пионов происходит из возбужденных состояний  $\text{pH}$ -атома, что определяет его резкое отличие от перехвата мюонов: а) перехват пионов интенсивно происходит при концентрациях примеси  $C \sim 0,1$ ; б) вероятность перехвата не зависит от плотности водорода и определяется только концентрацией примеси; в) перехват пионов на атомы  $\text{He}$  одинаков по интенсивности с перехватом на другие атомы; г) приведенная константа перехвата пионов почти на два порядка величины превышает приведенную константу перехвата мюонов.

9. Экспериментально установлен закон атомного захвата пионов в смесях  $\text{H}_2 + Z$ :  $S_0^H = (7,1 \pm 0,1) \cdot (Z^{1/3} - 1)$ . Показано, что отношение  $S_0^H$  — вероятностей захвата пионов атомами  $Z$  и  $\text{H}$  и относительная скорость перехвата пионов в смесях  $\text{H}_2 + Z$  определяются одной и той же зависимостью от атомного номера  $Z$ :  $S_0^H = (7,1 \pm 0,1) (Z^{1/3} - 1)$ ;  $\Lambda = S_0^H C^{1/3}$ . Показано, что вероятности атомного захвата и константы перехвата пропорциональны геометрическим сечениям атомов ( $r_2^2/S_0^H \sim 1$ ). Установлена слабая

зависимость константы перехвата  $\Lambda$  от концентрации примеси  $C_z$ .

10. Впервые экспериментально наблюден перехват пионов с атомов связанного водорода на атомы  $Z$ . Показано, что интенсивность этого процесса в 3-5 раз слабее, чем в случае свободного водорода.

11. В ряду гидроксидов металлов и кислородосодержащих кислот установлена резкая зависимость подавления вероятности захвата пионов ядрами связанного водорода от силы кислоты. Это позволяет, в принципе, предложить абсолютную шкалу для классификации протонных кислот.

12. Экспериментально, по подавлению вероятности захвата пионов ядрами водорода  $\epsilon$  в производных органических соединений наблюдается известное в химии индукционное влияние заместителей  $X$  на электронную плотность в связях  $C-H$  этих соединений. Для метильных производных  $CH_3X$  установлена линейная зависимость подавления захвата от индукционных констант заместителей  $\sigma_I$ .

13. По вероятностям захвата пионов водородом в гидридах металлов сделана оценка электронной плотности на протоне в ионных гидридах, которая оказалась примерно в 2 раза больше, чем в металлических. Определено относительное изменение электронной плотности на атоме водорода при переходе от гидридов металлов II группы к IV группе 4-6 периодов таблицы Менделеева. Определено относительное различие в электронной плотности на атоме водорода в парах ди-тригидрид для  $Y$ ,  $La$ ,  $Se$  и  $Er$ .

Основные результаты, изложенные в диссертации, были положены на международных конференциях по физике высоких энергий и структуре ядра (Дубна 1971 г., Санта-Фе 1975 г.), на II Всесоюзном совещании по элементарным процессам в химии высоких энергий (Москва, 1971 г.), на II Всесоюзном совещании по гидридам (Киев, 1974 г.), на сессиях Отделения ядерной физики АН СССР и опубликованы в работах /1-24/. Часть представленных результатов составила предмет открытия, зарегистрированного Государственным Комитетом Совета Министров СССР по делам изобретений и открытий 28.8.75 г., еще одна часть вошла в цикл работ, отмеченных в 1972 г. первой премией ОИЯИ.

## Л и т е р а т у р а

1. А.Ф. Дунайцев, В.И. Петрухин, Ю.Д. Прокошкин, В.И. Рыкалин. ЖЭТФ, 42, 1680 (1962).
2. С.С. Герштейн, А.Ф. Дунайцев, В.И. Петрухин, Л.Д. Пономарев, Ю.Д. Прокошкин, В.И. Рыкалин. "Явление захвата отрицательно заряженных пионов ядрами химически связанного водорода". Открытие № 164, бюлл. ОИЯИ, № 48 (1975).
3. V.I. Petrukhin, Yu.D. Prokoshkin. Nuovo Cim. 28, 99 (1963).
4. В.И. Петрухин, Ю.Д. Прокошкин. ДАН, 160, 71 (1965).
5. V.I. Petrukhin, Yu.D. Prokoshkin. Nucl. Phys. 54, 414 (1964).
6. В.И. Петрухин, Ю.Д. Прокошкин, А.И. Филиппов. ЯФ, 5, 327 (1967).
7. V.I. Petrukhin, Yu.D. Prokoshkin. Nucl. Phys. 66, 669 (1965).
8. A.F. Dunaitsev, V.I. Petrukhin, Yu.D. Prokoshkin, V.I. Rykalin. Nuovo Cim., 24, 405 (1962).
9. A.F. Dunaitsev, V.I. Petrukhin, Yu.D. Prokoshkin. Nuovo Cim. 34, 521 (1964).
10. З.В. Крумштейн, В.И. Петрухин, Л.И. Пономарев, Ю.Д. Прокошкин. ЖЭТФ, 54, 1960 (1968).
11. З.В. Крумштейн, В.И. Петрухин, Л.И. Пономарев, Ю.Д. Прокошкин. ЖЭТФ, 55, 1640 (1968).
12. З.В. Крумштейн, В.И. Петрухин, В.Е. Рисин, Л.М. Смирнова, В.М. Суворов, И.А. Югланов. ЖЭТФ, 65, 455 (1973).
13. В.И. Петрухин, Ю.Д. Прокошкин, В.М. Суворов. ЖЭТФ, 54, 2173 (1968).
14. В.И. Петрухин, Ю.Д. Прокошкин, А.И. Филиппов. ЯФ, 6, 1008 (1967).
15. В.И. Петрухин, Ю.Д. Прокошкин. ЖЭТФ, 56, 501 (1969).
16. В.И. Петрухин, В.М. Суворов. IV Международная конференция по физике высоких энергий и структуре ядра. Дубна, 7-11 сентября 1971 г., ОИЯИ ДИ-5988, 96 (1971).
17. В.И. Петрухин, В.М. Суворов. ОИЯИ РИ-9136 (1975); ЖЭТФ, 70, 1145 (1976).
18. В.И. Петрухин, В.Е. Рисин, И.Ф. Саменкова, В.М. Суворов. ОИЯИ, ДИ-8876 (1975); ЖЭТФ, 69, 1883 (1975).
19. В.И. Петрухин. Труды IV Международной конференции по физике высоких энергий и структуре ядра. Дубна, 1971. Изд. ОИЯИ, ДИ-6349, Дубна (1972).
20. С.С. Герштейн, В.И. Петрухин, Л.И. Пономарев, Ю.Д. Прокошкин, УФН, 97, 3 (1969).



21. В.И.Петрухин, В.Е.Рисин, В.М.Суворов. ЯФ, 19, 626 (1974).
22. З.В.Крумштейн, В.И.Петрухин, Л.М.Смирнова, В.М.Суворов, И.А.Ютландов. Дубна, Р12-5224 (1970).
23. Л.Вильгельмова, П.Зимрот, В.И.Петрухин, В.Е.Рисин, Л.М.Смирнова, В.М.Суворов, И.А.Ютландов. ЖЭТФ, 65, 24 (1973).
24. В.И.Петрухин, В.М.Суворов, А.А.Чертков, И.А.Ютландов. Дубна, Р14-8997 (1975). ЖНХ, 21, 1444 (1976).

Рукопись поступила в издательский отдел  
10 декабря 1976 года.