

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

ПРОЯВЛЕНИЕ ПЕРИОДИЧНОСТИ ПРИ ЗАХВАТЕ π^- -МЕЗОНОВ
ВОДОРОДОМ В ПРЕДЕЛЬНЫХ ГИДРИДАХ

В продолжение нашего исследования влияния внутримолекулярных электронных эффектов на захват π^- -мезонов водородом (¹, ²) в настоящей работе рассмотрены некоторые закономерности π^- -мезонного распределения в простых гидридах ZH_n I—IV периодов периодической системы.

В табл. 1 приведены полученные нами (²) и опубликованные ранее (³⁻⁷) данные по вероятностям захвата π^- -мезонов $W_{ZH_n}^{\text{экс}}$ и коэффициентам a_{H-Z} , вычисленным по формуле (⁷)

$$W_{ZH_n}^{\text{экс}} = \frac{na_{H-Z}Z^{-2}}{n+Z}. \quad (1)$$

Из данных табл. 1 следует, что для предельных простых гидридов второго периода наблюдается регулярное возрастание a_{H-Z} к середине перио-

Таблица 1

Период	Z	Гидрид ZH_n	$W_{ZH_n}^{\text{экс}} \cdot 10^3$	a_{H-Z}	Источник *
I	1	H ₂	1	2	(⁷)
	3	LiH	35±4	1,26±0,14	(3-7)
	5	B ₂ H ₆	27,0±3,0 **	1,8±0,2	
II	6	CH ₄	26,4±3,0 **	2,4±0,3	(2)
	7	NH ₃	14,20±0,90	2,32±0,14	
	8	H ₂ O	3,90±0,25 ***	1,24±0,08	
III	9	HF	0,66±0,08	0,53±0,07	(²)
	11	NaH	2,20±0,22 ***	3,20±0,32	(^{6, 7})
IV	19	KH	0,28±0,05	2,00±0,38	(²)
	20	CaH ₂	2,5±0,3	11,0±1,4	(^{6, 7})
V	22	TiH _{1,7}	0,65±0,14	4,4±0,9	(⁶)
	40	ZrH ₂	0,62±0,14	20,8±4,7	(⁶)

* Значения $W_{ZH_n}^{\text{экс}}$, полученные в цитированных работах, совпадают в пределах погрешностей измерения.

** Для метана и диборана нет опубликованных данных по вероятностям водородного захвата π^- -мезонов. В таблице приведены ориентировочные значения, вычисленные по формулам $W_{CH_4} = 2W_{CH_2}^{\text{экс}}$ и $W_{B_2H_6} = 2,14 W_{BH_{1,4}}^{\text{экс}}$. Тем самым делается допущение, что аддитивный характер вероятности захвата, экспериментально проверенный в ряду алифатических углеводородов (⁶) вплоть до полиэтилена (³⁻⁷), справедлив и в случае бороводородов. В расчете использовались значения $W_{CH_2}^{\text{экс}} = (13,2 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$ для полиэтилена и $W_{BH_{1,4}}^{\text{экс}} = (12,6 \pm 1,4) \cdot 10^{-3}$ для декаборана, взятые из (^{6, 7}).

*** Приведены значения вероятностей, повторно измеренные нами совместно с В. М. Суворовым, В. Е. Рисиным, В. И. Петрухиным и И. А. Ютландовым.

да с последующим спаданием к его концу. Хотя данные по коэффициентам a_{H-Z} для гидридов более высоких периодов являются фрагментарными, общая тенденция их изменения дает основание предположить, что периодический характер зависимости a_{H-Z} от Z сохраняется и в этом случае (рис. 1).

Согласно модели «больших мезомолекул», коэффициент a_{H-Z} определяется плотностью валентной пары электронов связи H—Z, сосредоточенной

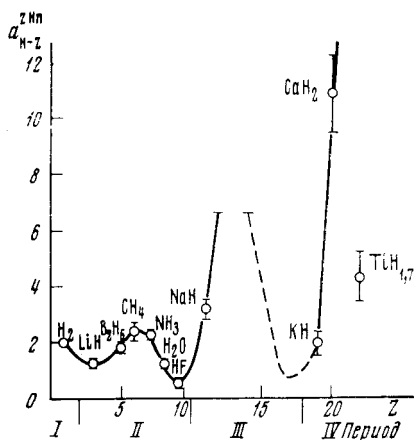


Рис. 1

Рис. 1. Периодическая зависимость коэффициентов a_{n-z} от Z в простых предельных гидридах ZH_n

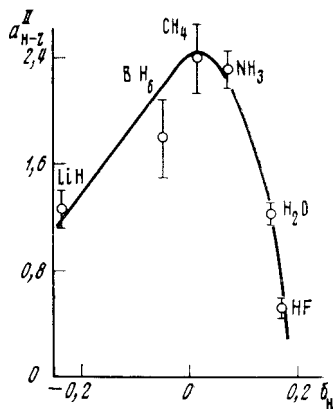


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость коэффициентов a_{n-z} от эффективных электронных зарядов δ_n на атомах водорода в простых гидридах ZH_n второго периода

вокруг атома водорода и в пространстве между H и Z. Для проверки возможности воспроизведения экспериментального хода изменения коэффициентов мы вычислили, воспользовавшись гипотезой о выравнивании электроотрицательностей валентных орбиталей⁽⁹⁾, эффективные (избыточные) заряды δ_n на атомах водорода в гидридах второго периода от LiH до HF. Смещенная к атому водорода электронная плотность, коррелирующая с эффективным зарядом δ_n , достигает наибольшего значения в гидриде лития ($\delta_{\text{LiH}}^{\text{LiH}} \approx -0,2$), проходит через ноль в метане и сменяется оттяжкой электронов от водорода в гидридах элементов правее углерода до значения $\delta_{\text{HF}}^{\text{HF}} \approx +0,2$ в молекуле фтористого водорода. Аналогичный ход эффективных зарядов наблюдается и в гидридах других малых периодов.

Однако, вопреки предсказаниям модели «больших мезомолекул», коэффициенты a_{n-z} не меняются симбатно с электронной плотностью на атомах водорода. Действительно, из сопоставления a_{n-z} с δ_n во втором периоде (рис. 2) можно видеть, что как увеличение, так и уменьшение электронного избыточного заряда на водородных атомах связей H-Z для Z слева и справа от углерода сопровождается падением a_{n-z} . Возрастание a_{n-z} в гидридах ZH_n к середине периода можно понять, если связывать вероятность образования мезонных молекулярных орбиталей H-Z главным образом с положением валентной пары электронов между H и Z, т. е. со степенью ковалентности связи H-Z. Тогда любое смещение пары ведет к возрастанию ионности связи H-Z, снижению вероятности образования мезонной молекулы и, следовательно, к уменьшению a_{n-z} . Максимумы a_{n-z} в таком случае должны приходиться примерно на четвертую группу, где происходит выравнивание электроотрицательностей атомов Z и H без поляризации связи H-Z.

Интерпретация, связывающая наблюдаемое изменение коэффициентов a_{n-z} со степенями ковалентности связей H-Z, согласуется с расчетами Вайтмана⁽¹⁰⁾ и Дэйя⁽¹¹⁾, проведенными на примере водородной мезонной молекулы H π -H π ⁺. В соответствии с результатами расчета вероятность образования мезонной молекулы максимальна в случае попадания π -мезона в пространство между атомами около центральной плоскости, перпендикулярной оси молекулы*.

* Для проверки предложенной интерпретации целесообразно провести эксперименты по измерению относительной интенсивности высоких мезонных рентгеновских переходов ($K\beta + K\gamma + K\delta + \dots$)/ ΣK в рассматриваемых соединениях ZH_n .

В приведенных в табл. 1 значениях a_{n-z} не учтено возможное влияние процессов перехвата π^- -мезонов тяжелыми ядрами. В литературе нет данных по константам перехвата π^- -мезонов от π^-H^+ -мезоатомов к молекулам и тяжелым атомам Z в смесях типа H_2+ZH_n . Если попытаться оценить влияние перехвата π^- -мезонов на коэффициенты a_{n-z} формулой (^{7, 12})

$$W = \frac{n}{n+\Lambda} = \frac{n}{n+0,77}, \quad (2)$$

то можно видеть, что даже при выборе заведомо завышенных констант $\Lambda=0,7 Z$, полученных из экспериментов со смесями H_2+Z (¹²), учет этой поправки не изменит профиля зависимости коэффициентов a_{n-z} от Z .

Характер зависимости коэффициентов a_{n-z} в гидридах подобен описанному в (¹³) осциллирующему поведению относительных атомных вероятностей захвата μ^- -мезонов в нормальных окислах. Интерпретации эффектов также являются аналогичными. Модель Аю-Янга и Коуэна (¹⁴) объясняет осцилляции вероятностей захвата в окислах действием на молекулярную функцию μ^- -мезонов кристаллического потенциала решетки и параметра передачи заряда. При этом в окислах особенности первоначального распределения μ^- -мезонов и осцилляции нелокализованной орбитали воспроизводятся в конечных вероятностях захватов посредством Оже-переходов на ионные остовы. Сопоставление графиков периодичности для гидридов и окислов указывает на ее более резкую выраженность в случае гидридов. Для детального выяснения особенностей и механизма распределения π^- -мезонов в предельных гидридах главных и побочных подгрупп и путей использования обнаруженного эффекта необходимо продолжить изучение захвата π^- -мезонов в гидридах других периодов, а также в соединениях с водородсодержащими индикаторными группами OH , SH_3 , C_6H_5 , NH_2 и т. д., для которых, по-видимому, также можно ожидать периодичности в распределении мезонов. В частности, уже опубликованные в литературе данные по вероятностям водородного захвата π^- -мезонов в гидроксидных $Z(OH)_n$ (⁶⁻⁸) указывают на наличие периодически повторяющегося уменьшения вероятностей и коэффициентов a_{n-0} от начала к концу каждого периода.

Авторы признательны В. М. Суворову, И. А. Ютландову, В. Е. Рисину и В. И. Петрухину за участие в проведении измерений и обсуждении различных вопросов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
26 XI 1973

Межведомственный научный центр
по биологическим испытаниям химических соединений
Москва

Государственный институт прикладной химии
Ленинград

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Гольданский, Н. Н. Зацепина и др., Препринт ОИЯИ Р14-7359, Дубна, 1973.
² В. И. Гольданский, Н. Н. Зацепина и др., Препринт ОИЯИ Р14-7361, Дубна, 1973.
³ M. Charbe, P. Derottmier et al., Phys. Letters, v. 5, 67 (1963). ⁴ D. Barillett, S. Devons et al., Phys. Rev., v. 136B, 1452 (1964). ⁵ A. F. Dunaitsev, V. I. Petrukhin, Yu. D. Prokoshkin, Nuovo Cimento, v. 34, 521 (1964). ⁶ З. В. Крумштейн, В. И. Петрухин и др., ЖЭТФ, т. 54, 1690 (1968); т. 55, 1640 (1968); В. И. Петрухин, В кн. Тр. IV Международн. конфер. по физике высоких энергий и структуре ядра, Дубна, 1971; С. С. Герштейн, В. И. Петрухин и др., УФН, т. 97, 3 (1969). ⁷ Л. И. Пономарев, В кн. Тр. IV Международн. конфер. по физике высоких энергий и структуре ядра, Дубна, 1971; С. С. Герштейн, В. И. Петрухин и др., УФН, т. 97, 3 (1969). ⁸ З. В. Крумштейн, В. И. Петрухин и др. Препринт ОИЯИ, Р1-6853, Дубна, 1972. ⁹ J. E. Huneey, J. Phys. Chem., v. 69, 3284 (1965). ¹⁰ A. S. Wightman, Phys. Rev., v. 77, 521 (1950). ¹¹ T. B. Day, University of Maryland Physics Department, Technical Report № 175, 1960 (unpublished). ¹² В. И. Петрухин, Ю. Д. Прокошкин, В. М. Суворов, ЖЭТФ, т. 55, 2173 (1969). ¹³ В. Г. Зинов, А. Д. Конин, А. И. Мушин, Ядерная физика, т. 2, 859 (1965). ¹⁴ М. У. Ау-Янг, М. Л. Кохен, Phys. Rev., v. 174, 468 (1968).