

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.196 : 539.198

И. М. АБДАЛЛА, В. Г. ЛЕВИН, А. В. ПАВЛИЧЕНКОВ

### УГЛОВЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В РЕАКЦИИ ( $e$ , $2e$ ) НА УГЛЕВОДОРОДАХ

Недавно Вейгольдом и другими в серии экспериментов по квазиупругому выбиванию электрона быстрым электроном ( $e$ ,  $2e$ ) на газовых мишенях были измерены энергии связи и импульсные распределения электронов наружных орбиталей ряда атомов и молекул [1, 2]. В то время как для атомов результаты хорошо согласуются с теоретическими предсказаниями, даже для такой довольно простой молекулы, как метан, эксперимент выявил неожиданно большое расхождение с теорией [2]. Это делает актуальным вопрос о теоретическом описании реакции ( $e$ ,  $2e$ ) на молекулах. На основе математического аппарата, развитого в работе [3], нами анализируются угловые корреляции рассеянного и выбитого электронов в реакции ( $e$ ,  $2e$ ) на молекулах  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

В импульсном приближении сечение процесса ( $e$ ,  $2e$ ) для выбивания электрона с молекулярной орбиты  $\varphi_{\alpha i}$  ( $\alpha$  — символ неприводимого представления точечной группы молекулы, индекс  $i$  нумерует функции для вырожденных орбиталей) оказывается пропорционально формфактору  $F_{\alpha}^2$  [3]:

$$F_{\alpha}^2(q) = \frac{1}{g_{\alpha}} \sum_i \int \frac{d\Omega_q}{4\pi} \left\langle \left| S(R_{\mu}) \int e^{iqr} \varphi_{\alpha i}(rR_{\mu}) dr \right|^2 \right\rangle_{\text{об}}, \quad (1)$$

где измеряемая в эксперименте величина  $q$  приобретает смысл импульса, который имел электрон в молекуле до выбивания,  $g_{\alpha}$  — кратность вырождения данной орбитали,  $S(R_{\mu})$  — интеграл перекрывания электронных волновых функций конечного иона и молекулярного остатка, образующегося после мгновенного удаления электрона с данной орбиты. Знак  $\langle \dots \rangle_{\text{об}}$  означает усреднение по координатам ядер  $R_{\mu}$  в начальном колебательном состоянии. При выводе соотношения (1) использовано приближение полноты для конечных вращательно-колебательных состояний, т. е. предполагалось, что в эксперименте не разрешается вращательная и колебательная структура молекулярного иона.

Рассмотрим, в частности, выбивание электрона с трехкратно вырожденной  $1t_2$ -орбитали молекулы метана (энергия связи 13,8 эВ). Соответствующее МО в приближении ЛКАО с минимальным базисом конструируются из  $2p$ -орбиталей углерода и четырех водородных  $1s$ -орбиталей:

$$\varphi_{1t_2} = c_1 \chi_{c2p_i}(r) + c_2 \sum_{\mu=1}^4 b_{1\mu} \chi_{H1s}(r - R_{\mu}); \quad i = x, y, z, \quad (2)$$

где суммирование ведется по координатам атомов водорода  $R_{\mu}$ , а коэффициенты  $b_{1\mu} = \pm 1$  определяются из условий симметрии. С помощью (1) и (2) получаем

$$F_{1t_2}^2 \propto c_1^2 P_{c2p}^2(q) + 4c_2^2 P_{H1s}^2(q) [1 - j_0(\sqrt{8/3} \cdot qR)] + 8c_1 c_2 P_{c2p}(q) P_{H1s}(q), \quad (3)$$

где  $P_{nl}(q)$  — радиальные части соответствующих атомных орбиталей в импульсном представлении,  $R$  — среднее значение длины C—H связи в основном колебательном состоянии. Результаты расчета угловых корреляций в реакции ( $e, 2e$ ) для  $1s_2$ -электронов метана с помощью формулы (3) и характеристиками МО, взятыми из работы [4], показаны на рис. 1 сплошной кривой. При этом в расчете было учтено угловое разрешение в эксперименте [2]. (Поскольку абсолютная величина сечения не измерялась, теоретические кривые рис. 1 нормированы по максимуму экспериментального распределения.) Пунктирной кривой на том же рисунке воспроизведены результаты расчета также из работы [2], в котором учитывался лишь первый член в формуле (3). Однако, как показывает анализ, такое упрощение не является оправданным, ибо вклад отброшенных членов оказывается не малым. Из рис. 1 видно, что при более аккуратном расчете расхождение с экспериментом в значительной степени устраняется.

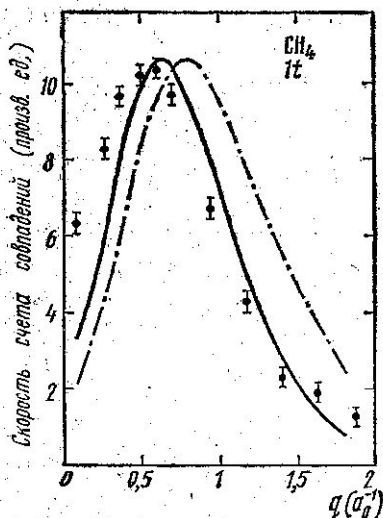


Рис. 1

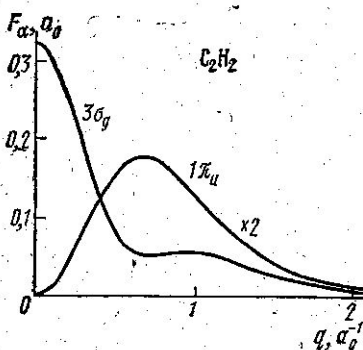


Рис. 2

С целью дальнейшего анализа возможностей метода ( $e, 2e$ ) нами рассчитаны также формфакторы выбивания электронов из наружных орбиталей молекул ацетилена, этилена и этана. В качестве примера на рис. 2 показаны формфакторы (в единицах  $a_0^3$ ) для  $1\pi_u$  и  $3\sigma_g$  орбиталей ацетилена, рассчитанные с волновыми функциями из работы [5]. Формфакторы орбиталей  $\pi$ -типа легко отличить от формфакторов остальных орбиталей, поскольку их поведение определяется лишь формфактором углеродных  $2p_x$ - и  $2p_y$ -орбиталей и простым интерференционным множителем  $1 \pm 3j_1(q\rho)/(q\rho)$ , где  $\rho$  — длина C—C-связи. Формфактор  $3\sigma_g$  орбитали имеет более сложную структуру, обусловленную соотношением весов отдельных базисных атомных функций, углерода и водорода в данной МО и их интерференцией.

Аналогичные результаты получены и для двух других молекул. В частности, формфактор орбитали  $\pi$ -типа  $1b_{2u}$  в этилене близок к формфактору орбитали  $1\pi_u$  в ацетилене. Далее, формфакторы наружных орбиталей  $\sigma$ -типа у всех трех молекул имеют сходный качественный характер, однако в количественном отношении они заметно различаются. Например, при переходе от  $3\sigma_g$ -орбитали в  $C_2H_2$  к  $3a_g$ -орбитали в  $C_2H_4$  и  $3a_{1g}$ -орбитали в  $C_2H_6$  возрастает роль углеродных  $2p_z$ -орбиталей. Это приводит к увеличению второго максимума в соответствующем формфакторе в области  $q \approx 1a_0^{-1}$  (при незначительном его смещении) и к уменьшению максимума при  $q=0$ , связанному в основном с вкладом водородных орбиталей.

Таким образом, различие в структуре рассматриваемых молекул может быть выявлено в методе ( $e, 2e$ ), что выгодно отличает его от метода комптоновских профилей, ибо, как показано в [6], комптоновские профили для трех данных молекул очень слабо отличаются друг от друга. Проведение подобных экспериментов позволит установить не только наличие или отсутствие связей  $\pi$ -типа в этих молекулах, но и осуществить детальную количественную проверку структуры каждой отдельной орбитали.

Аторы выражают благодарность В. Г. Неудачину и Ю. Ф. Смирнову за постоянное внимание и интерес к работе.

1. Weigold E., Hood S. T., Mc Carthy I. E. «Phys. Rev.», 1975, A11, 566.
2. Hood S. T., Weigold E. et al. «Nat. Phys. Sci.», 1973, 242, 65.
3. Levin V. G., Neudatchin V. G. et al. «J. Chem. Phys.», 1975, 63, 1541.
4. Pitzer R. M. «J. Chem. Phys.», 1967, 46, 4871.
5. Palke W. E., Lipscomb W. N. «J. Am. Chem. Soc.», 1966, 88, 2384.
6. Epstein I. R. «J. Chem. Phys.», 1970, 53, 4425.

Поступила в редакцию  
9.9 1975 г.

НИИЯФ

УДК 539.143.43

М. Ф. СОКОЛОВ

## К ТЕОРИИ ФОРМЫ ЛИНИИ ЯМР В СИСТЕМАХ СЛАБО СВЯЗАННЫХ ЯДЕР

Анализ формы линии в спектрах ЯМР в настоящее время используется для определения релаксационных параметров и выяснения механизмов релаксации [1, 2].

В работе [3] показано, что при вычислении формы линий нельзя, вообще говоря, отбрасывать в спиновом гамильтониане член, описывающий взаимодействие между магнитно эквивалентными ядрами. Однако это можно делать, если параметры релаксации остаются неизменными при любых перестановках эквивалентных ядер. В нашей работе рассчитана форма линий в спектрах  $A_n X_n$  в отсутствие насыщения, причем в качестве механизма релаксации принята модель изотропного случайного поля. (Условия, при которых различные механизмы релаксации можно аппроксимировать моделью изотропных случайных полей, обсуждаются в работе [4].) Расчеты приведены для двух случаев, в которых параметры релаксации не изменяются при перестановках эквивалентных ядер: а) корреляция между случайными полями в местоположениях различных ядер отсутствует, б) случайные поля полностью коррелируют.

Форма ненасыщенного спектра описывается формулой [1]

$$S(\omega) = \omega_1 Tr \{ I_+ (\Lambda^0 + \Lambda^z - i\Gamma)^{-1} I_- \}, \quad (1)$$

где  $I_{\pm} = \sum_i I_{\pm}(i) \omega_i = \gamma H_i$ ,  $\Lambda^0$ ,  $\Lambda^z$  и  $\Gamma$  — супероператоры, действие которых на произвольный оператор  $Q$  определяется формулами

$$\begin{aligned} \Lambda^0 Q &= [H_0, Q], \quad \Lambda^z Q = \omega [I_z, Q], \\ \Gamma Q &= -\frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_q J_{qij}(\omega) [A^{(-q)}(i), [A^{(q)}(j), Q]]. \end{aligned} \quad (2)$$

где  $H_0 = -\omega_A I_z(A) - \omega_X I_z(X) + 2\pi J_{AX} I(A) I(X)$ ;  $A^{(q)}(i)$  — неприводимый тензорный оператор для  $i$ -того ядра,  $J_{qij}(\omega)$  — спектральная плотность (определения этих величин соответствуют монографии [5]); гамильтониан записан в единицах частоты).

Рассмотрим случай а). Релаксационный супероператор приобретает вид

$$\Gamma Q = -\frac{1}{2} J^A \sum_{i \in A} \sum_q [A^{(-q)}(i), [A^{(q)}(i), Q]] - \frac{1}{2} J^X \sum_{i \in X} \sum_q [A^{(-q)}(i), [A^{(q)}(i), Q]], \quad (3)$$

где  $J^A = \frac{2}{3} \gamma_A^2 \tau_c \overline{H_A^2}$ ,  $J^X = \frac{2}{3} \gamma_X^2 \tau_c \overline{H_X^2}$ ,  $H_A(t)$  — случайное поле, действующее на каждое ядро группы  $A$ .