

с помощью соотношения (см. работу [8])

$$p\tau_{sp} = \operatorname{tg} \psi_{4.5/\omega} = \left[ \left( G_2 - \frac{C_{\text{колеб.}}}{C_{\text{полн.}}} \right) p\tau_{VT} + p\tau_{VV}^{001} \right], \quad (5)$$

где  $p\tau_{VV}^{(001)}$  — время колебательно-колебательной релаксации для процесса (4).

Используя результат работы [9], т. е. считая значение  $p\tau_{VV}^{(001)}$  равным 1.74 мксек.  $\times$  атм., получаем, принимая  $C_{\text{колеб.}}/C_{\text{полн.}} = 0.32$  и  $p\tau_{VT} = 0.8$  мксек  $\cdot$  атм., что параметр  $G_2 = 0.95$ , т. е. что параметр  $G_2$  имеет величину, указывающую на преимущественную передачу энергии уровня  $00^0_1$  колебательным уровням, весьма близко расположенным к исходному.

### Литература

- [1] C. V. Moore, R. E. Wood, B. L. Hu, J. T. Yardley. J. Chem. Phys., 46, 4222, 1967.
- [2] R. Tripodi, W. G. Vincenti. J. Chem. Phys., 55, 2207, 1971.
- [3] П. В. Слободская, Н. Ф. Ткаченко. Опт. и спектр., 23, 480, 1967.
- [4] П. В. Слободская, Н. Ф. Ткаченко. Опт. и спектр., 26, 195, 1969.
- [5] П. В. Слободская. Опт. и спектр., 34, 678, 1973.
- [6] J. W. Arnold, J. C. Mc. Coubrey, A. R. Ubbelohde. Proc. Roy. Soc., 248A, 445, 1958.
- [7] R. P. Grosso, T. K. McCubbin. J. Mol. Spectry, 13, 240, 1964.
- [8] M. Huetz — Aubert, P. Chevalier, R. Tripodi, J. Chem. Phys., 54, 2289, 1971.
- [9] J. T. Yardley. J. Chem. Phys., 49, 2816, 1968.

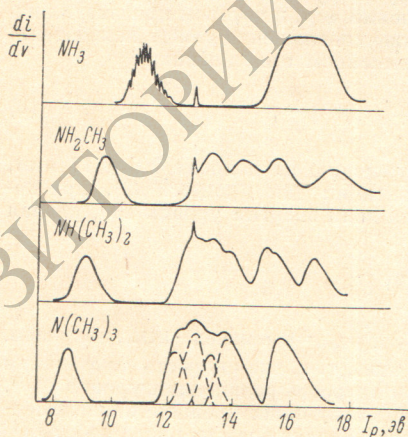
Поступило в Редакцию 8 января 1973 г.

УДК 539.198

## ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ МЕТИЛАМИНОВ

В. И. Воина и Ф. И. Вилесов

Фотоэлектронный (ФЭ) спектр  $\text{NH}_3$  с высоким разрешением получен Тернером [1] и Брантоном с соавторами [2]. В этих работах показано, что первый потенциал ионизации ( $I_p$ ), равный 10.15 эв, соответствует удалению электронов с орбитали  $3a_1 (2p_zN)$ .



ФЭС аммиака и метиламинов.

Узкая полоса в районе 12.6 эв соответствует первому  $I_p$   $\text{H}_2\text{O}$ .

В молекуле  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)$  (симметрия  $C_s$ ) 14 валентных электронов заполняют пять орбиталей симметрии  $a'$  и 2 —  $a''$ , причем орбитали  $1a'$  и  $2a'$  представляют собой почти чистые  $2sN$  и  $2sC$  АО соответственно и должны иметь  $I_p \sim 30$  и  $\sim 20$  эв. Верхнюю заполненную МО  $5a'$ , как и в  $\text{NH}_3$ , можно аппроксимировать АО  $2p_zN$ .

Оставшимся четырем МО в ФЭ спектре (см. рисунок) соответствуют полосы с максимумами у 13.11, 14.35, 15.46 и 16.89 эв. Интерпретация этих

четырёх  $I_p$ , приведенная в таблице, основана на следующих фактах: характер изменения  $I_{p2}$  при последовательном метилировании аммиака указывает на то, что он обусловлен ионизацией электронов из СН-связывающей орбитали; отталкивание орбиталей  $4a'$  (СН) и  $5a'$  ( $2p_z$ N) приводит к расщеплению орбитали  $e$  (СН<sub>3</sub>) (на величину расщепления, очевидно, влияет и взаимодействие орбиталей  $1a''$  (NH) и  $2a''$  (СН), приводящее к некоторому понижению  $I_p$  последней); положительный индуктивный эффект группы СН<sub>3</sub> должен понизить  $I_p$  NH-связывающей орбитали на величину порядка 0.5 эв, перекрывание же с орбиталью  $2a''$  (СН) несколько понижает ее энергию, с учетом этого к орбитали  $1a''$  (NH) разумнее всего отнести  $I_p = 15.46$  эв; ФЭ спектр N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и результаты расчета Ллойда [3] указывают на то, что NC-связывающие орбитали лежат ниже СН-связывающих орбиталей.

Диметиламин в рассматриваемой области энергии должен иметь семь потенциалов ионизации, соответствующих МО:  $a''$  (NC),  $a'$  (NH),  $a'$  (СН),  $a''$  (СН),  $a'$  (СН),  $a''$  (СН) и  $a'$  ( $2p_z$ N). В работе [3] вместо двух  $I_p$ , полученных нами (15.05 и 15.49 эв), приводится одно значение потенциала ионизации (15.2 эв). Из четырех орбиталей, преимущественно локализованных на группах СН<sub>3</sub>, только одна орбиталь  $a'$  (СН) может эффективно взаимодействовать с орбиталью  $6a'$  ( $2p_z$ N), что понижает ее энергию. Действительно, если в спектре первые три полосы, соответствующие СН-связывающим МО, частично перекрываются, то четвертая полоса отделена от предыдущих интервалом в 1.2 эв. Наивысший из полученных потенциалов ионизации (16.70 эв), очевидно, и в этом случае следует отнести к  $a''$  (NC) орбитали. Оставшаяся полоса при 15.49 эв отнесена к МО  $a'$  (NH), но не исключена возможность того, что данной орбитали соответствует  $I_p = 15.05$  эв, а  $I_p = 15.49$  эв обусловлен орбиталью  $a'$  (СН).

В молекуле N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в поле симметрии  $C_{3v}$  шесть электронных пар метильных групп дают МО  $3a_1 + 3e + 1a_2 + 4e$ . В таблице приведены рассчитанные значения энергии МО триметиламина из работы [5], согласно которым NC-связывающая орбиталь  $2e$  лежит выше орбитали  $3a_1$  (СН). Основываясь на результатах расчета авторы относят  $I_p = 12.30, 12.90$  и  $13.85$  эв соответственно орбиталям  $4e, 1a_2$  и  $3e$ , а полосу с максимумом при 15.71 эв — орбиталям  $3a_1 + 2e$ .

Большое различие коэффициентов пропускания электронов равной энергии в секторных электростатических анализаторах, на которых были получены спектры в работах [3-5], затрудняет при интерпретации спектров привлекать анализ площадей полос. Наш прибор в рассматриваемой области энергии электронов не имеет отмеченной дискриминации. Если принять в ФЭ спектре NH<sub>2</sub>СН<sub>3</sub> площадь первой полосы за единицу, то площади последующих полос равны 1.34, 1.21, 1.27 и 1.20. Следовательно, сечения ионизации СН-, NH- и NC-связывающих орбиталей приблизительно равны. В спектре триметиламина полосы в районе 12 ÷ 14 и 16 эв, отнесенные к первой полосе, соответственно равны 6.65 и 2.42, что дает 1.33 и 0.81 на одну электронную пару при интерпретации, предложенной в работе [5]. При отнесении же первой полосы к сумме орбиталей  $1a_2 + 3e + 3a_1 + 4e$ , а второй — к орбитали  $2e$  (NC) получаем значения 1.11 и 1.21, что хорошо согласуется со спектром метиламина.

Рассчитанные собственные значения энергии и  $I_p$  метиламинов (эв)

NH <sub>2</sub> СН <sub>3</sub>			NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>					
$-\epsilon_f$ [э], INDO	$I_p$ ад.	$I_p$ верт.	симметрия МО (C <sub>3v</sub> )	$-\epsilon_f$ [э], INDO	$I_p$ ад.	$I_p$ верт.	симметрия МО (C <sub>3v</sub> )	$-\epsilon_f$ [э], CNDO-2	$I_p$ ад.	$I_p$ верт.	симметрия МО (C <sub>3v</sub> )
8.7	9.08	9.66	5a' ( $2p_z$ N)	8.1	8.30	8.94	6a' ( $2p_z$ N)	9.6	7.88	8.50	4a <sub>1</sub> ( $2p_z$ N)
12.6	12.30	13.11	2a'' (СН)	11.4	14.90	12.64	4a'' (СН)	13.7	11.63	12.30	1a <sub>2</sub> (СН)
14.6	13.58	14.35	4a' (СН)	12.5	(12.75)	13.27	3a''', 5a' (СН)	11.6	—	(12.75)	4a' (СН)
17.6	14.75	15.46	1a'' (NH)	15.2	(13.40)	13.85	4a' (СН)	20.7	—	(13.25)	3a <sub>1</sub> (СН)
19.4	16.00	16.89	3a' (NC)	16.1	14.40	15.05	4a'' (СН)	15.3	—	13.85	3a' (СН)
26.2	—	—	2a' (2sC)	19.2	(14.95)	15.49	3a'' (NH)	18.9	15.20	15.71	3a' (СН)
—	—	—	—	20.2	16.10	16.70	2a'' (NC)	20.5	—	—	2e (NC)
—	—	—	—	25.4	—	—	—	23.8	—	—	—

Слабое разрешение полос в районе  $12 \div 14$  эв не позволяет однозначно установить  $I_p$  всех четырех МО. Наиболее разумное, на наш взгляд, разложение полос показано на рисунке штриховой линией. Хотя при таком разложении полосы  $I_p 3a_1$  орбитали, испытывающей отталкивание орбитали  $4a_1 (2p_z N)$  получается меньше  $I_p$  МО  $3e$ , полосу при 13.85 эв нельзя отнести к орбитали  $3a_1$ , т. к. невырожденная орбиталь имела бы необъяснимо большую полуширину.

Обращает на себя внимание уменьшение суммарного расщепления орбиталей  $CH_3$  групп при переходе от диметиламина к триметиламину [2.5 эв в  $NH(CH_3)_2$  и 1.2 эв в  $N(CH_3)_3$ ]. Очевидно, этот факт, как и низкий  $I_p$  МО  $3a_1$ , объясняется уменьшением эффективности перекрывания  $e (CH_3)$  орбиталей между собой и с  $2p_z N$  орбиталью при приближении конфигурации связей  $R_3N$  к плоской. В ФЭ спектрах молекул  $CH_3OH$ ,  $CH_3SH$  ( $CH_3$ ) $_2S$ , имеющих плоскую конфигурацию связей атомов O и S, также расщепления орбиталей  $e (CH_3)$  не наблюдается [8, 9].

#### Литература

- [1] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle. *Molecular Photoelectron Spectroscopy*. Wiley — Interscience, 1970.
- [2] G. R. Branton, D. C. Frost, F. G. Herring, C. A. McDowell. *Chem. Phys. Letters*, **3**, 581, 1969.
- [3] A. V. Cornford, D. C. Frost, F. G. Herring, C. A. McDowell. *Canad. J. Chem.*, **49**, 1135, 1971.
- [4] S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, W. J. Savage, R. A. Whiteford, J. C. S. Faraday **11**, **68**, 934, 1972.
- [5] D. R. Lloyd, N. L yn a u g h. *J. C. S. Faraday II*, **68**, 947, 1972.
- [6] Ф. И. Вилесов, С. Н. Лопатин. *ЖТФ.*, **42**, 176, 1972.
- [7] В. И. Вовна, С. Н. Лопатин, Р. Петольд, Ф. И. Вилесов, М. Е. Аюпян. *Опт. и спектр.*, **34**, 868, 1973.
- [8] J. H. D. Eland. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A*, **268**, 87, 1970.
- [9] S. Cradock, R. A. Whiteford. *J. C. S. Faraday II*, **68**, 281, 1972.

Поступило в Редакцию 5 февраля 1973 г.

УДК 539.186

### СТОЛКНОВИТЕЛЬНАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ОПТИЧЕСКИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ АТОМОВ Хе В МЕТАСТАБИЛЬНОМ $^3P_2$ -СОСТОЯНИИ ПРИ АЗОТНОЙ И КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРАХ

Р. А. Житников и А. И. Окуневич

В последние годы были предприняты исследования столкновительной деполяризации оптически ориентированных атомов инертных газов в  $^3P_2$ -состоянии [1-3]. Эти исследования проводились только при комнатной температуре. В настоящей работе сообщается о первых результатах исследования столкновительной деполяризации оптически ориентированных атомов Хе в  $(5p^56s)^3P_2$ -состоянии при азотной температуре. Выбор Хе обусловлен наличием у него изотопов с различными спинами ядер  $I$  ( $I=1/2$  для  $^{129}\text{Xe}$ ,  $I=3/2$  для  $^{131}\text{Xe}$  и  $I=0$  для четных изотопов Хе), что позволяет выяснить роль спина ядра в столкновительной деполяризации.

В эксперименте применялась обычная методика наблюдения сигналов оптической ориентации по изменению поглощения циркулярно-поляризованного света накачки при магнитном резонансе в  $^3P_2$ -состоянии. Источником света служила ксеноновая дисковая лампа в коаксиальном резонаторе. В поглощающей ячейке для создания метастабилей Хе поддерживался емкостной безэлектродный разряд на частоте 30 Мгц. Для наблюдения оптических сигналов магнитного резонанса применялась амплитудная модуляция с частотой 333 гц резонансного РЧ магнитного поля  $H_1$ . Резонансная частота была постоянной и равнялась 1.4 Мгц. Перед фотодетектором находился интерференционный фильтр ( $\lambda=8819 \text{ \AA}$ ). Резонансные сигналы с выхода фотодетектора после усиления и синхронного детектирования записывались на двухкоординатном самописце.

Поглощающая ячейка и лампа были припаяны к высоковакуумной установке. Для устранения примесей применялся предварительный прогрев установки до  $300^\circ \text{C}$  и геттер (металлический Rb). В измерениях использовался спектрально чистый ксенон.

В эксперименте измерялась ширина линии  $\Delta H_{1/2}$  магнитного резонанса на половине высоты сигнала в зависимости от амплитуды резонансного РЧ поля  $H_1$ . Экстраполированная на нулевое значение радиополя  $H_1$  ширина линии  $\Delta \tilde{H}_{1/2}$  равна:  $\Delta \tilde{H}_{1/2} = (\Delta H_{1/2})_p + \delta H$ . Здесь  $(\Delta H_{1/2})_p$  — вклад в ширину линии от дезориентации при столкновениях атомов Хе в метастабильном  $^3P_2$ -состоянии с атомами Хе в основном  $^1S_0$ -со-