

УДК 539.163.3:539.122

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. КУВАЕВА, В. А. ЛОПАТИН,
член-корреспондент АН СССР Ан. Н. НЕСМЕЯНОВ, С. Н. КРЮКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АННИГИЛЯЦИОННЫХ ФОТОНОВ В БЕНЗОЛЕ, ГЕКСАНЕ И ОРТО-КСИЛОЛЕ

Метод аннигиляции позитронов позволяет получить ценную информацию об электронном строении вещества. В частности, экспериментальные данные по угловому распределению аннигиляционных фотонов используются во многих работах для нахождения импульсного распределения электронов в химических соединениях различного типа ⁽¹⁾. Кроме того, сопоставление экспериментальных данных с результатами квантово-механических расчетов позволяет сделать заключение о границах применимости того или иного приближенного метода расчета атомов и молекул.

Целью настоящей работы было, во-первых, сопоставление кривых импульсного распределения электронов, полученных с помощью различных методов обработки данных по угловой корреляции аннигиляционных фотонов, во-вторых, выяснение возможностей метода аннигиляции позитронов для выявления различий в электронной структуре молекул органических соединений, относящихся к разным классам.

В настоящей работе изучается импульсное распределение электронов в бензоле, гексане и орто-ксилоле. Соответствующие угловые корреляционные кривые снимались на установке с точечной геометрией детекторов. Для восстановления импульсного распределения электронов по данным угловой корреляции воспользовались решением интегрального уравнения Абеля для плотности импульсного распределения $\rho(p)$:

$$\rho(p) = A \int_p^{\infty} d\alpha I'(\alpha) (\alpha^2 - p^2)^{-1/2}, \quad (1)$$

где $I(\alpha)$ — производная скорости счета двойных совпадений аннигиляционных фотонов, зависящая от угла разлета фотонов $\theta = \pi - 2\alpha$, A — константа, определяемая из условия нормировки.

Интервал интегрирования по α разбивается на две области — экспериментальную $[0, n]$, где с постоянным шагом h_α измерены значения скорости счета $I(\alpha)$, и экстраполяционную $[n, +\infty)$:

$$\rho(x) = A \left[\int_x^n dt I'(t) (t^2 - x^2)^{-1/2} + \int_n^{\infty} dt I'(t) (t^2 - x^2)^{-1/2} \right], \quad (2)$$

где $x = p/h_\alpha$, $t = \alpha/h_\alpha$, n — номер последней точки из экспериментальной области ($x \leq n$).

Для вычисления первого интеграла справа $\rho_1(x)$ удобно воспользоваться правилом интегрирования наивысшей алгебраической степени точности для случая, когда подынтегральная функция имеет степенную особенность ⁽²⁾:

$$\rho_1(x) = \sum_{k=1}^l A_k I'(t_k) (n-x)^{1/2} (t_k+x)^{-1/2} + R_l, \quad (3)$$

где l — число узлов интегрирования, расположенных в нулях полинома Якоби $P_l^{(-1/2, 0)}$ ⁽³⁾, $t_k = (n-x)\tau_k + x$, τ_k и A_k — табулированные числовые коэффициенты ⁽²⁾, R_l — ошибка интегрирования ⁽²⁾.

Производная скорости счета $I'(t_k)$ находится дифференцированием кривой скорости счета $I(t_k)$ методом наименьших квадратов по пяти последовательным точкам ⁽⁴⁾, а для вычисления $I'(t_k)$ используется метод интерполяции по таблице центральных разностей с половинной строкой ⁽⁴⁾.

Второй интеграл $\rho_2(x)$ в формуле (2) при достаточно больших n ($n \geq 20$) оценивается в качестве поправки. При этом для экстраполяции экспериментальных данных на область $t > n$ была выбрана следующая двухпараметрическая зависимость:

$$f(t) = -I'(t) = t^s e^{-\mu t}, \quad (4)$$

параметры которой s и μ находятся по методу наименьших квадратов в координатах $(t/\ln t; \ln f/\ln t)$. При подстановке $f(t)$ в интеграл $\rho_2(x)$ и вычислении его с помощью рядов получается следующее приближенное выражение для $\rho_2(x)$ при $x < n$:

$$\rho_2(x) = \frac{f(n)}{\mu n} \left[\varphi_0(\mu n) + \frac{1}{2} \varphi_1(\mu n) \left(\frac{x}{n} \right)^2 + \frac{3}{8} \varphi_2(\mu n) \left(\frac{x}{n} \right)^4 + 0,1Q \left(\frac{x^6}{n^6} \right) \right] \quad (5)$$

где

$$\varphi_k(\mu n) = 1 - (1 + 2k - s)/\mu n + (2 + 2k - s)(1 + 2k - s)/(\mu n)^2 + O(1/(\mu n)^3).$$

Для области $x > n$ оценка $\rho(x)$ производится аналогичным образом, при этом:

$$\rho(x) = \pi^{1/2} (2\mu x)^{-1/2} f(x) \left[1 + \frac{4s-1}{8\mu x} + \frac{3s(2s-3) - 9/8}{16(\mu x)^2} + O(1/(\mu x)^3) \right]. \quad (6)$$

Кривые углового распределения аннигиляционных фотонов для бензола, гексана и орто-ксилола были получены на установке с точечной геометрией детекторов ⁽⁵⁾. Угловые корреляционные кривые для каждого вещества снимались в интервале углов от 0 до $9,6 \cdot 10^{-3}$ рад. с шагом $0,4 \cdot 10^{-3}$ рад. Набор двойных совпадений в каждой позиции в центральных точках кривой производился в течение 10 час., а в остальной части — более 24 час. Для каждого вещества эксперимент проводился трижды. При восстановлении импульсного распределения электронов в исследуемых веществах учитывался вклад аннигиляции в веществе источника (NaCl) ⁽³⁾.

На рис. 1 приведены функции импульсного распределения электронов бензола (а), гексана (б) и орто-ксилола (в), восстановленные из угловых корреляционных кривых вышеописанным методом. Там же приведены функции импульсного распределения бензола и гексана, полученные на установке с длинноцелевой геометрией детекторов (2) ⁽⁶⁾. Общей особенностью этих кривых является наличие двух максимумов, причем первый максимум отвечает аннигиляции из связанного состояния (пара-позитро-

Т а б л и ц а 1

Положения максимумов на кривой импульсного распределения

	$\frac{p_1^*}{mc} \cdot 10^3$	$\sigma \left(\frac{p_1^*}{mc} \cdot 10^3 \right)$	$\frac{p_2^*}{mc} \cdot 10^3$	$\sigma \left(\frac{p_2^*}{mc} \cdot 10^3 \right)$
Бензол	2,7	0,7	5,7	0,4
Гексан	2,8	0,6	5,7	0,9
Орто-ксилол	2,5	0,2	5,8	0,7

ния) ⁽⁶⁾, а второй соответствует аннигиляции свободных термализованных позитронов в основном на валентных электронах исследуемого вещества.

Положение точек максимума p^* было найдено путем обработки методом наименьших квадратов подходящего числа точек кривой $N(p)$, лежащих в окрестности максимума и удовлетворяющих линейной зависимости $dN/dp = -b + ap$. Результаты вычислений $p^* = -b/a$ и $\sigma(p^*)$ приведены в табл. 1.

Проверка значимости различия в положениях максимумов для исследуемых веществ по критерию Стьюдента показала, что различие в положениях первых максимумов недостоверно, а наиболее вероятное значение импульса валентных электронов для всех трех веществ одинаково в рамках точности метода и равно $6 \cdot 10^{-3}$ мс.

Интересно сравнить найденные экспериментальные кривые импульсного распределения электронов с результатами квантовомеханических расчетов. Для бензола и гексана в литературе имеются соответствующие теоретические кривые (рис. 1, а, б, в). Для бензола расчет проведен Бучихиным и др. ⁽⁶⁾, исходя из атомных волновых функций электронов в форме Лёвдина ⁽⁷⁾ с учетом возмущения, вносимого позитроном, а для гексана аналогичный расчет проведен Хоггом и др. ⁽⁸⁾, но без учета волновой функции позитрона и позитрония. Для орто-ксилола импульсное распределение валентных электронов было рассчитано нами по методу Данкенсона — Коулсона ⁽⁹⁾ (рис. 1, в, в').

Для сравнения теоретических и экспериментальных кривых из последних необходимо предварительно вычестить импульсное распределение атомов пара-позитрония. Это распределение обычно имеет вид «узкой» компоненты, заметно отличной от нуля лишь в области малых импульсов. С учетом этого обстоятельства теоретическая и экспериментальная кривые сшивались в области второго максимума $5 \leq (p/mc) \cdot 10^3 \leq 7$. При вычитании теоретической кривой из экспериментальной получается импульсное распределение атомов пара-позитрония, исходя из которого можно оценить долю всего позитрония, образующегося в веществе.

Было найдено, что в бензоле образуется 54% позитрония, в гексанае 44%, в орто-ксилоле 47%. Найденные нами значения доли позитрония в бензоле и гексанае находятся в хорошем согласии с результатами, полученными на основании временных измерений ⁽⁸⁾.

Сравнение результатов квантовомеханического расчета для бензола и гексана с экспериментально полученными функциями импульсного распределения показывает хорошее совпадение теоретических и экспериментальных кривых в области $(p/mc) \cdot 10^3 > 5$. Для орто-ксилола в области

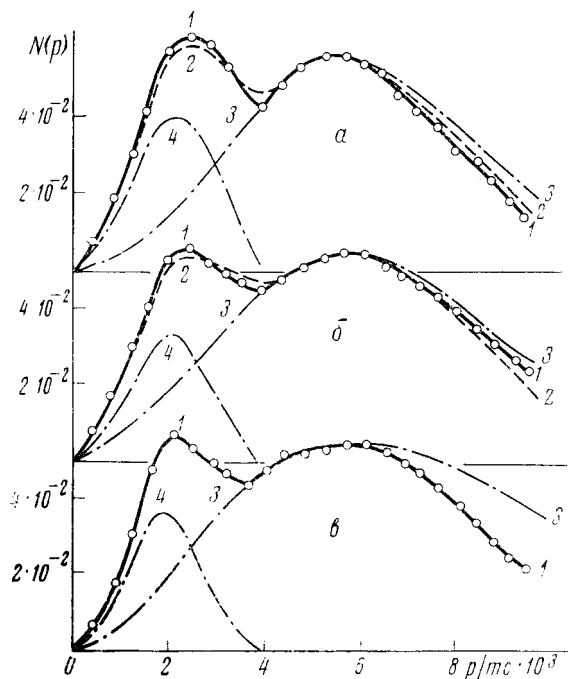


Рис. 1. Импульсное распределение электронов в бензоле (а), гексанае (б) и орто-ксилоле (в): 1 — точечная геометрия установки; 2 — длиннощелевая геометрия установки; 3 — результаты квантовомеханического расчета; 4 — импульсное распределение атомов пара-позитрония

$(p/mc) \cdot 10^3 > 7$ теоретическая кривая лежит значительно выше экспериментальной, что указывает на неприменимость метода Данкенсона — Коулсона в данном случае. Напротив, приближение Лёвдина с учетом гидридизации углеродных орбиталей и искажения, вносимого позитроном, является достаточно точным.

В заключение следует отметить, что исследование углового распределения аннигиляционных фотонов на установке с точечной геометрией детекторов с использованием описанного в настоящей работе метода обработки экспериментальных кривых $I(\alpha)$ позволяет получить надежные данные по импульсному распределению электронов, что подтверждается сравнением экспериментальных результатов, полученных на установках с различной геометрией детекторов. Положение максимумов на кривых импульсного распределения электронов в органических веществах, по-видимому, слабо зависит от типа связи, что объясняется осреднением эффекта угловой корреляции по всем валентным электронам вещества.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Гольданский, Физическая химия позитрона и позитрония, М., 1968.
² В. И. Крылов, Л. Т. Шульгина, Справочная книга по численному интегрированию, М., 1966. ³ Г. Бейтман, А. Эрдейи, Высшие трансцендентные функции, М., 1967.
⁴ К. Ланцош, Практические методы прикладного анализа, М., 1961. ⁵ Ан. Н. Немецкиев, С. Н. Крюков и др., Деп. ВИНТИ, № 3484-71, 1971. ⁶ А. П. Бучихин, В. И. Гольданский и др., ЖЭТФ, т. 60, № 3, 1356 (1971). ⁷ P. O. Levdin, Phys. Rev., v. 90, 120 (1953). ⁸ B. G. Hogg, S. Y. Chuang, Canad. J. Phys., v. 45, 3895 (1967).
⁹ W. E. Duncanson, C. A. Coulson, Proc. Cambr. Phyl. Soc., v. 37, 406 (1941).