

Прямой анализ металлических образцов методом атомной абсорбции. — В кн.: Материалы 2-й Всесоюзной конференции по новым методам спектрального анализа и их применениям. Иркутск, 1981, с. 150. 8. Massmann H. Atomabsorptionsanalyse fester Proben mit Hilfe heisser Hohlkathoden. — Spectrochim. Acta, 1970, vol. 25b, p. 394—404. 9. Bradley R. C. Secondary positive ion emission from metal surfaces. — J. Appl. Phys., 1959, vol. 30, p. 1—5. 10. Жиглинский А. Г., Хлопина Т. Н. Исследование механизма формирования газовой температуры разряда в охлаждаемом полом катоде. — Журн. прикл. спектр., 1968, т. 8, № 4, с. 562—570. 11. Gatehouse B. M., Walsh A. Analysis of metallic samples by atomic absorption spectroscopy. — Spectrochim. Acta, 1960, vol. 16, p. 602—604. 12. Walsh A. Atomic absorption spectroscopy. — In: Proceedings Xth International colloquium on spectroscopy. Washington, 1962, p. 127—142. 13. Коровин Ю. И., Кучумов В. А. Применение разряда в полом катоде для атомизации проб. — Журн. прикл. спектр., 1971, т. 14, № 5, с. 778—783. 14. Gandrud B. M., Skogerboe R. K. Investigation of the hollow cathode discharge in an atomic absorption medium. — Applied Spectroscopy, 1971, vol. 25, N 2, p. 243—246. 15. Goleb J. A. The determination of uranium isotopes by atomic absorption spectrophotometry. — Anal. Chim. Acta, 1966, vol. 34, p. 135—145. 16. Бошняк Б. М., Добросавлевич Е. С., Жиглинский А. Г., Хлопина Т. Н. Разделение во времени процессов возбуждения и нагревания в охлаждаемом полом катоде. — Журн. прикл. спектр., 1969, т. 10, № 4, с. 554—560.

Статья поступила в редакцию 21 ноября 1981 г.

УДК 539.101

М. Г. Козлов, В. И. Копп

«ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ» МАЛОСТЬ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СЛАБОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СТЕРЕОИЗОМЕРАХ

Различию энергий правой и левой форм стереоизомера, обусловленному несохраняющим четность взаимодействием, посвящено много работ. В частности, в [1—4] рассматривается P -нечетная поправка к электронной энергии изомера. В [3] проведен ее расчет для двух легких молекул. Он дал величину на несколько порядков меньше, чем ожидалось по оценкам. В связи с этим представляет интерес аналогичный расчет рассмотренной в работе [5] P -нечетной поправки к сверхтонкой структуре (СТС) изомера.

Потенциал P -нечетного взаимодействия электрона с ядром имеет вид ($\hbar = e = 1$)

$$V_P \equiv V_P^1 + V_P^2 = \frac{Ga^2}{2\sqrt{2}m_e} (Zx_1s + x_2l) [p, \delta(r - R)]_+, \quad (1)$$

где s, p, r — спин, импульс и координата электрона; Z, I, R — заряд, спин и координата ядра; $G = 10^{-5} (m_e/m_p)^2$; x_i — безразмерные константы, характеризующие ядро.

Первый член этого потенциала дает поправку δE_e к электронной энергии стереоизомера [1—3], тогда как второй член — поправку $\delta E_{e\text{СТС}}$ к СТС. Как показано в [5],

$$\delta E_{\text{СТС}} = 2 \sum_n \frac{\langle 0 | V_P^2 | n \rangle \langle n | H_{er} | 0 \rangle}{E_0 - E_n}, \quad (2)$$

где H_{er} — оператор кориолисова взаимодействия электронных и вращательных степеней свободы. В главных осях инерции молекулы, которыми будем пользоваться, H_{er} имеет вид

$$H_{er} = \sum_i (2I_{ii})^{-1} J_i L_i \equiv \sum_i B_{ii} J_i L_i, \quad (3)$$

где J_i, L_i — компоненты полного и электронного моментов молекулы, I_{ii} — главные моменты инерции.

В выражении (2) можно выделить зависимость от вращательных и спиновых квантовых чисел. Тогда в приближении МО ЛКАО можно получить

$$\delta E_{\text{СТС}} = \frac{Ga^2}{\sqrt{2}m_e} \sum_i A_{ii}(J, M, \tau) \sum_{\substack{n, m, a, b, c \\ a, \beta, \gamma, \delta}} C_{n, a}^a C_{m, \beta}^a C_{m, \gamma}^b C_{n, \delta}^c \times \\ \times \langle a, \alpha | z_2, a [p_i, \delta(r - R_a)]_+ | a, \beta \rangle \langle b, \gamma | B_{ii} L_i | c, b \rangle (E_n - E_m)^{-1}. \quad (4)$$

Здесь n, m нумеруют соответственно заполненные и незаполненные молекулярные

орбитали (МО), a, \dots и α, \dots — атомные орбитали (АО), причем a — номер атома, а α пробегает значения $1s, 2s, 2p$ и т. д.; l_i — компоненты момента l электрона относительно центра инерции молекулы. Тензор A в главных осях диагонален и зависит от вращательных квантовых чисел J, M, τ . Для почти симметричного волчка, состояния которого приближенно описываются функциями

$$\psi_{J, M, K, p} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{J, M, K} + p\psi_{J, M, -K}), \quad (5)$$

где $p = \pm 1$, а K — проекция момента на ось молекулы (ось Z), вместо числа τ можно рассматривать пару K, p . В этом случае компоненты тензора A можно выписать в явном виде ($K \geq 2$)

$$A_{xx} = A_{yy} = a(J(J+1) - K^2), \quad A_{zz} = 2aK^2, \quad (6)$$

где $a = M_I M (2I(J+1))^{-1}$, M_I — проекция спина ядра.

Выражение (4) сходно с выражением для поправки δE_e , полученным в [3]:

$$\delta E_e = \frac{Ga^2}{\sqrt{2}m_e} \sum_{\substack{n, m, a, b \\ \alpha, \beta, \gamma, \delta}} C_{n, \alpha}^a C_{m, \beta}^a C_{m, \gamma}^b C_{n, \delta}^b \times \\ \times \langle \alpha, \alpha | Z_{a\alpha} x_{1, \alpha} [p_{i, \delta} (\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a))_+ | \alpha, \beta \rangle \langle b, \gamma | f(\mathbf{r} - \mathbf{R}_b) l_i^b | b, \delta \rangle (E_n - E_m)^{-1}, \quad (7)$$

где l_i^b — компоненты момента электрона относительно ядра b , $f(\mathbf{r}) \sim r^{-3}$. В формуле (7) первый матричный элемент $\sim Z_a^3$, а второй $\sim Z_b^2$, поэтому казалось бы можно ограничиться учетом АО наиболее тяжелого атома в молекуле. Однако в [3] доказана теорема, утверждающая, что если ограничиться учетом s - и p -функций одного атома, то (7) обращается в нуль. Действительно, пусть

$$\psi = a\psi_s + \sum_i b_i \psi_{p_i} \equiv a\psi_s + \mathbf{b}\psi_p. \quad (8)$$

Такая функция обладает симметрией $C_{\infty v}$, причем ось симметрии задается вектором \mathbf{b} . Рассмотрим выражение

$$\langle \psi | [p, \delta]_+ | \psi' \rangle \langle \psi' | f | \psi \rangle. \quad (9)$$

Через вектора \mathbf{b} и \mathbf{b}' можно провести плоскость. Отражение в этой плоскости не меняет волновых функций, но изменяет знак скалярного произведения операторов, и [9] обращается в нуль. Поэтому необходимо учитывать либо функции, с большим значением момента или p -функции другой оболочки, либо АО других атомов.*)

В выражении (4) вместо оператора момента относительно ядра стоит оператор момента относительно центра инерции. Поэтому если центр инерции лежит вне плоскости векторов \mathbf{b}, \mathbf{b}' , то при отражении его положение меняется, и поправка (4) на функции типа (8) в нуль не обращается. Кроме того, в (4) второй матричный элемент одного порядка для всех атомов молекулы.

Однако малость выражений (7) и (8) связана не только с приведенной выше теоремой. Так, для молекулы повернутого этилена,**) в которой плоскости групп NCH повернуты друг относительно друга на 10° , эта теорема не существенна, поскольку молекула содержит два атома углерода. Для данной молекулы оценки [5] дают (в а. е.)

$$\delta E_e \sim 10^{-16} a^2 Z_C^5 x_{1, C} = 4 \cdot 10^{-17} x_{1, C}, \quad (10)$$

$$\delta E_{СТС} \sim 10^{-21} Z_C^2 x_{2, C} = 3,6 \cdot 10^{-20} x_{2, C}, \quad (11)$$

а расчет δE_e [3] и расчет $\delta E_{СТС}$ с теми же волновыми функциями (в а. е.)

$$\delta E_e = -2 \cdot 10^{-20} x_{1, C}, \quad (12)$$

$$\delta E_{СТС} = 3 \cdot 10^{-22} x_{2, C}. \quad (13)$$

Поправка (4) различна для разных вращательно-спиновых состояний молекулы, и в соответствии с формулой (6) в высоковозбужденных вращательных состояниях она больше. Значение (13) соответствует квантовым числам: $J=M=4, K=2, p=\pm 1$, сумма проекций спинов ядер углерода $2M_I=1$. Сравнение (10), (11) и (12), (13) позволяет определить коэффициенты подавления: $\eta_e = 5 \cdot 10^{-4}$, $\eta_{СТС} = 1 \cdot 10^{-2}$.

Авторы глубоко признательны Л. Н. Лабзовскому за многочисленные обсуждения и ценные замечания.

*) Так, в работе [4] при рассмотрении модели изомера с одним тяжелым ядром использовались релятивистские АО с полным моментом $3/2$.

**) Такой молекулы в свободном состоянии не существует. Мы рассматриваем молекулу $C_2^{13}H_4$ как математическую модель для сравнения с [3].

Summary

The additional, nonparametrical smallness of the matrix elements of the weak interaction potential in mirror molecules is studied. The result of the model calculation of the correction to the hyperfine structure level energy of such molecule is given.

Литература

1. Marx G., Gaisago E. Energy difference of mirror molecules. — *Atomki Közl.*, 1974, Suppl. 16, p. 177—181. 2. Зельдович Б. Я., Саакян Д. В., Соболев И. И. О разности энергий правых и левых молекул обусловленной несохранением четности в слабых взаимодействиях электронов с ядром. — *Письма в Журн. эксперим. и теор. физ.*, 1977, т. 25, с. 106—109. 3. Hegstrom R. A., Rein D.W., Sanders P. G. H. Calculation of the parity nonconserving energy difference between mirror molecules. — *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 73, p. 2329—2342. 4. Хриплович И. Б. К вопросу о разности энергий оптических изомеров, обусловленной несохранением четности. — *Журн. эксперим. и теор. физ.*, 1980, т. 79, с. 354—360. 5. Горшков В. Г., Козлов М. Г., Лабзовский Л. Н. Эффекты несохранения четности в стереоизомерах. — *Материалы 17-й Зимней школы Ленинградского института ядерной физики*, 1982.

Статья поступила в редакцию 1 апреля 1982 г.

РЕФЕРАТЫ

УДК 539.12

Новожилов Ю. В., Прохвятилов Е. В., Франке В. А. Формализм в калибровочных теориях, квантованных на световом фронте. — *Вестн. Ленингр. ун-та*, 1982, № 16, с. 6—11. Библиогр.—5 назв.

Рассмотрен канонический формализм калибровочной теории с фермионами, в котором принимаются периодические граничные условия по светоподобной координате. Обсуждается каноническое квантование.

УДК 539.172.2

Друкарев Г. Ф., Позднеев С. А. Теория диссоциативного прилипания электрона к двухатомным молекулам. — *Вестн. Ленингр. ун-та*, 1982, № 16, с. 11—20. Ил.—8, табл.—1, библиогр.—24 назв.

Сформулирована задача расчета сечений процесса диссоциативного прилипания электрона к двухатомным молекулам $e+AB \rightarrow eA+B$ в приближении теории столкновений в системе трех тел. Для решения поставленной задачи применяются уравнения Фаддеева, численное решение которых находилось в приближении сепарабельных потенциалов. Произведен расчет сечений диссоциативного прилипания электрона к молекулам H_2 , HD , D_2 и галогенов. Результаты расчетов сравниваются с данными эксперимента.

УДК 541.117 : 541.612

Павинский П. П. Влияние сил отталкивания на образование связанного состояния в системе $He-He$. — *Вестн. Ленингр. ун-та*, 1982, № 16, с. 20—26. Табл.—2, библиогр.—3 назв.

Предложен аналитический подход к точному критерию существования молекулы He_2 . Для экспоненциальной части потенциальной энергии взаимодействия $He-He$ [2] найдено асимптотическое решение уравнения Риккати. Для молекулярной области также использован аналитический метод, который может быть полезен при численных расчетах.

УДК 530.145

Семенова Н. В. Точно решаемые задачи квантовой механики, связанные с преобразованием инверсии. — *Вестн. Ленингр. ун-та*, 1982, № 16, с. 26—33. Ил.—4, библиогр.—8 назв.

Рассматривается задача о выходе дискретного уровня на границу сплошного спектра в поле аксиально-симметричных потенциалов, допускающих разделение переменных в бисферических координатах и имеющих асимптотику $(-a/r^4)$ при $r \rightarrow \infty$.