

539.198

**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ  
РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОГО ПУЧКА**

*B. B. Леонас*

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Термином «молекулярный пучок» (МП) определяют локализованный в пространстве поток параллельно летящих невзаимодействующих частиц, причем обычно не делают различия между атомами и молекулами, а пользуются единым понятием.

Метод молекулярного пучка (ММП) основан на том, что сформированный тем или иным способом пучок становится объектом исследования либо непосредственно после получения, либо после воздействия на него. Если в первом случае частицы пучка «несут» информацию о термодинамическом и физико-химическом состоянии в области формирования пучка, то во втором можно получать сведения о реакции частиц, образующих пучок, на это воздействие. Способы осуществления воздействия на частицы пучка могут быть различными: облучение светом, отражение от поверхности твердого тела, пересечение с перпендикулярным пучком, прохождение через область электромагнитного поля и т. д.

Поскольку в предельном случае удается регистрировать отдельные частицы пучка, то ясно, что ММП может позволить осуществить эксперимент на уровне отдельного элементарного акта. Этим, однако, не исчерпываются достоинства метода. В большинстве случаев в эксперименте регистрируется непосредственный эффект, не завуалированный побочными явлениями, а это существенно упрощает расшифровку полученных данных.

Убедительной иллюстрацией богатых возможностей ММП является приводимый ниже далеко не полный перечень задач, которые уже решались либо могут решаться с его помощью \*).

1. Первые работы, связанные с этим методом, были посвящены вопросам обоснования кинетической теории газов.

2. Метод нашел блестящее применение в фундаментальных опытах, посвященных доказательству волновой природы частиц.

3. Очень широкое применение метод нашел в работах, посвященных прецизионным измерениям электрических и магнитных моментов атомов и молекул, спиновых и магнитных моментов ядер, изучению микроволновых спектров молекул и атомов.

4. Плодотворным оказалось применение этого метода для изучения эффективных сечений рассеяния при молекулярных столкновениях. На основании этих измерений получены ценные сведения о силовых полях

---

\*.) Подробная библиография работ, опубликованных до 1955 г., содержится в 1.

молекул и атомов как в области чистого отталкивания, так и чистого притяжения.

5. ММП является, пожалуй, и наиболее удобным средством решения круга задач, связанных с взаимодействием молекул и атомов с поверхностью твердого тела. Актуальность этих исследований очевидна в связи с запросами новейшей техники.

6. ММП в сочетании с масс-анализом является эффективным средством получения сведений о термодинамическом и физико-химическом состоянии вещества при высоких температурах.

7. В заключение этого неполного перечня следует упомянуть, что молекулярные пучки могут использоваться для диагностики плазмы, являясь одним из важных элементов квантовых усилителей и генераторов, а также ионных источников для инъекции частиц в ускорители и устройства для реализации термоядерного синтеза.

Практически для большинства упомянутых выше работ решающим фактором их осуществления является вопрос об интенсивности пучка. Чем тоньше исследуемый эффект, тем выше должна быть интенсивность, которую, очевидно, следует рассматривать в более широком смысле, как отношение полезного сигнала к шумам.

Поэтому в эксперименте можно идти двумя путями: с одной стороны, по пути прямого увеличения интенсивности пучка, а с другой,— по пути улучшения средств регистрации, т. е. более эффективного использования получаемого сигнала. Оба они равнозначны по своим результатам, однако в каждом конкретном случае, очевидно, следует выбирать оптимальный путь.

В рамках настоящей статьи было бы нецелесообразно пытаться дать сколько-нибудь полное описание многочисленных конструкций и отдельных проблем, встречающихся в практической работе с МП. Этой цели значительно лучше могут служить оригинальные работы, а здесь будут подчеркиваться лишь основные принципы экспериментальных устройств. Аналогичная ситуация встречается и при рассмотрении многочисленных приложений ММП. Мы также будем выделять лишь основные контуры приложений. В дальнейшем изложении рассматриваются методы получения и регистрации МП, а также ряд приложений ММП к решению конкретных задач молекулярной и химической физики. При этом, учитывая наличие работ <sup>1-5</sup>, мы, естественно, будем стараться по возможности не затрагивать вопросов, подробно освещенных в этих работах.

## § 2. ТЕХНИКА ММП (СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ, РЕГИСТРАЦИИ И СЕЛЕКТИРОВАНИЯ ПУЧКОВ)

1. Метод «печи». Классический метод «печи», впервые использованный Дюнуайе <sup>6</sup>, был доведен практически до инструментального совершенства Штерном \*). Схема печного, или эффузионного, источника представлена на рис. 1, а. Источник этого типа применяется наиболее широко вплоть до настоящего времени; с его помощью получены пучки большого числа элементов периодической таблицы и химических соединений <sup>4</sup>. Достоинством этого источника МП, подробно описанного во многих работах <sup>1-3</sup>, является возможность расчета интенсивности пучка по известной геометрии источника. Недостатком его является невозможность получения больших скоростей и интенсивностей в коллимированном пучке (т. е. невозможность получения пучков с большой плотностью тока частиц). Так, в работе <sup>8</sup> за счет значительного повышения мощности откач-

---

\*) Подробную библиографию основных работ Штерна можно найти в <sup>7</sup>.

ки были получены пучки большой интенсивности порядка  $10^{17}$  мол/см<sup>2</sup> сек, однако при этом сечение пучка уже на расстоянии 4 см от выходного отверстия составляло  $4 \times 8$  мм<sup>2</sup>. Существенные усовершенствования источников печного типа связаны с использованием отдельных длинных трубок<sup>9</sup> и «пакетной» схемы, предложенной в работе<sup>4</sup>. Схематический вид такого многоканального источника изображен на рис. 2, а, там же (рис. 2, б) показано экспериментальное угловое распределение интенсивности для этого источника<sup>10</sup>.

Многоканальные источники различных конструкций изучались и использовались рядом авторов<sup>10-13</sup>. Подробное теоретическое рассмотрение характери-

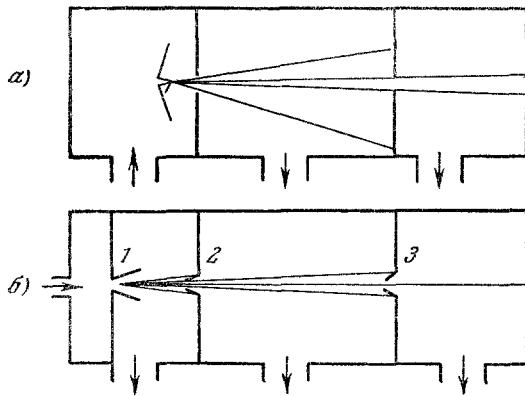


Рис. 1. Схематическое изображение источников печного (а) и газодинамического (б) типа.  
1 — Сопло; 2, 3 — конические щели.

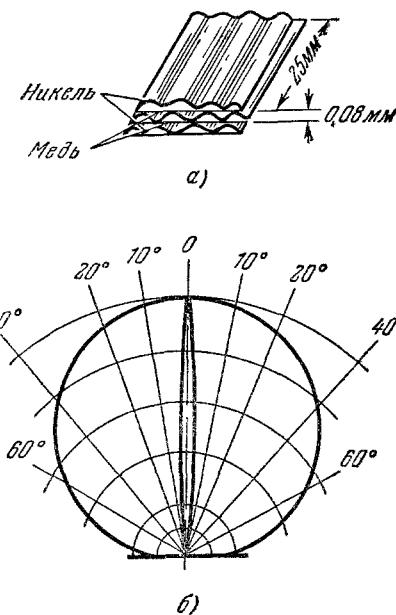


Рис. 2. Конструкция многоканального источника (а) и угловое распределение интенсивности, полученное<sup>10</sup> для этого источника (б).  
Окружностью показана диаграмма интенсивности, соответствующая обычному эффициентному источнику.

стик (интенсивность, диаграмма направленности) подобных источников, правда, без учета взаимного влияния отдельных пучков, проводилось в работах<sup>14-16</sup>. В частности, Троицким<sup>16</sup> разработан общий метод расчета диаграммы направленности и интенсивности пучка.

Для многоканальных источников, очевидно, сохраняется ограничение со стороны энергии частиц пучка, поскольку скорости частиц определяются температурой, которая не может быть сильно повышена.

Одним из удачных конструктивных приемов их изготовления является предложенный в<sup>11</sup> метод электролитического вытравливания тонких (20 мк) проволочек, собранных в пучок в полимеризуемом пластике. При этом удается довести число каналов до 530 на 1 мм<sup>2</sup>, а «прозрачность» до 65%. Практические выгоды применения многоканальных источников можно проиллюстрировать следующим: в работе<sup>10</sup> на расстоянии 40 см от источника и при давлении  $10^{-5}$  мм рт. ст. удалось получить пучок ( $N_2$ ,  $H_2$ ) с плотностью тока  $10^{16}$  мол/см<sup>2</sup> сек, причем указанное давление поддерживалось насосом мощностью 100 л/сек. Применение обычного эффициентного источника для достижения тех же результатов потребовало бы насоса мощностью в 10 000 л/сек. Можно заметить, что помимо важного технического приложения (мазер) многоканальные источники

имеют большую методическую ценность в качестве газовых мишней высокой плотности.

2. Газодинамический источник. Этот источник предложен Кантровицем<sup>17</sup> и в последние годы он интенсивно разрабатывается и находит все большее применение<sup>18-20</sup>. В этом весьма остроумном методе эффузионная «печь» классического источника заменяется сверхзвуковой струей газа пониженной плотности (см. рис. 1, б). Последовательное расширение такой струи приводит к преобразованию ее в поток молекул — пучок. Наложение массового движения приводит к сужению диаграммы, аналогичному приведенному на рис. 2, б, что позволяет при коллимировании сохранить в пучке значительно большее число частиц и получить выигрыш интенсивности по сравнению с классическим печным источником.

В газодинамическом источнике, в отличие от классического, формирование пучка осуществляется в области, где распределение направлений векторов скорости за счет наложения массового движения отличается от распределения в свободном пространстве. Представляется возможным выразить этот эффект аналитически и, проведя вычисления, сравнить интенсивность газодинамического ( $I_{\text{гд}}$ ) и эффузионного источников ( $I_{\text{эфф}}$ ) при одинаковых условиях. Интенсивность, реализуемая газодинамическим источником МП, как можно показать, выражается в виде (обозначения стандартные)

$$I_{\text{гд}} = I_{\text{эфф}} \frac{\left(1 + \frac{\gamma}{2} M^2\right) \sqrt{\frac{\pi\gamma}{2}} M \left[1 + \operatorname{erf} \sqrt{\frac{\gamma}{2}} M + \exp\left(-\frac{\gamma}{2} M^2\right) + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi\gamma}{2}} M\right]}{\sqrt{1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2}}.$$

Результаты вычислений для различных значений чисел Маха  $M$  приведены в табл. I.

Таблица I

$M$	1	2	4	6	10
$I_{\text{гд}}/I_{\text{эфф}}$	4	18	70	152	475

Данные этой таблицы, подтвержденные и прямыми измерениями<sup>18, 19</sup>, отчетливо характеризуют эффективность газодинамического источника. В практике эксперимента легко получить числа  $M$  в пределах от 4 до 6, и поэтому интенсивность газодинамического источника оказывается примерно на два порядка больше, чем для эффузионного тех же размеров. Для полного описания источника необходимо знать характер распределения и величины скоростей в пучке. Функция распределения может быть записана, если учесть массовое движение и расширение газовой струи; на рис. 3 приведены рассчитанные кривые распределения, соответствующие различным числам  $M$ . Как видно из рис. 3 (и это подтверждается прямыми измерениями), в пучке, полученном из газодинамического источника, имеет место значительный сдвиг наиболее вероятной скорости в сторону увеличения; кривая  $M=0$  соответствует классическому источнику.

Таким образом, используя этот источник, удается без подогрева добиться эквивалентного увеличения начальной «температуры» примерно в 3—4 раза. Предварительный подогрев может обеспечить еще более высокие скорости. Другой особенностью распределения является заметное

(см. рис. 3) сужение кривой с ростом  $M$ -монокинетизации частиц пучка, что представляет большую методическую ценность, поскольку уменьшает потери частиц при использовании механических селекторов. Конструктивное оформление источника можно представить по рис. 1, б. Сверхзвуковая струя разреженного газа (давление напора 20—50 мм рт. ст.) создается сходящимся — расходящимся соплом 1, диаметр горловины которого, определяемый мощностью системы откачки, порядка 0,5 мм. Работа сопла в этих условиях вряд ли будет вполне соответствовать расчетному режиму, о чем, в частности, говорят и результаты работы <sup>21</sup>. В последней сопло было только сходящимся, а расходящаяся часть, по-видимому, образовывалась пограничным слоем. Как показали измерения, никакой заметной потери интенсивности не наблюдалось, и этот результат сильно упрощает задачу изготовления сопел для газодинамических источников. Формирующая щель 2 в виде усеченного конуса имеет очень острые кромки для предупреждения возможности возникновения на них скачков уплотнения; последняя щель 3 — той же формы. Все камеры откачиваются независимо мощными насосами. Подробное описание вакуумной части и конструктивных особенностей таких источников можно найти в работах <sup>18-21</sup>. Интенсивность и скорость пучка, получаемого с помощью газодинамического источника, могут быть существенно увеличены при использовании смесей в качестве рабочих газов. Более подробное рассмотрение этого эффекта проводится ниже при описании разделения газовых смесей.

Резкое увеличение интенсивности получаемого пучка было также обнаружено <sup>22, 23</sup> при использовании сильно охлажденных газов: интенсивность возрастила на два порядка, достигая для водорода величины  $6 \cdot 10^{19}$  мол/см<sup>2</sup>сек. Несколько подробнее эти результаты будут рассмотрены ниже.

**3. Источники с перезарядкой.** Широко распространенным типом источника пучков частиц с большими скоростями является так называемый источник с перезарядкой <sup>24-26</sup>. В этом источнике полученный тем или иным способом ионный пучок подвергается перезарядке при прохождении либо через нейтральный газ <sup>24-26</sup>, либо через электронное облако <sup>25</sup>. Большим достоинством такого источника является возможность электрического управления ионным, а следовательно, и получающим после перезарядки нейтральным пучком (модуляция, фокусировка, разгон — торможение).

При создании источника с перезарядкой необходимо решить два основных вопроса — выбор типа ионного источника и способа перезарядки ионов. Анализ этих вопросов выходит за рамки нашего рассмотрения. Укажем, однако, на одну перспективную, на наш взгляд, возможность создания простого ионного источника большой интенсивности на базе полого катода, обеспечивающего плотность ионизующего электронного тока до  $25$  а/см<sup>2</sup> <sup>27</sup>. Практически первыми реализациями источников:

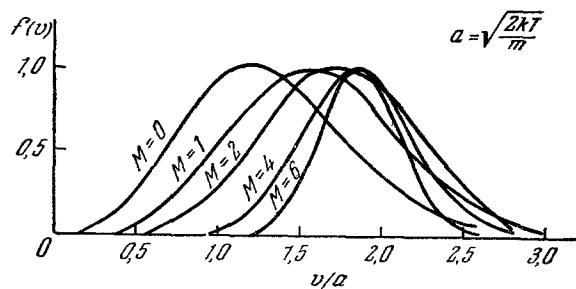


Рис. 3. Кривые распределения молекул по скоростям для пучка, создаваемого газодинамическим источником при различных значениях числа  $M$ . Кривая  $M = 0$  соответствует обычному эфузионному источнику.

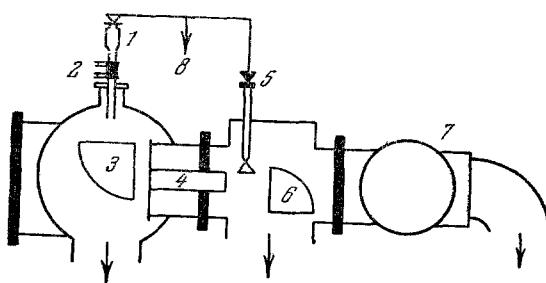
с перезарядкой явились конструкции, описанные в работах<sup>24</sup> и<sup>25</sup>. В работе Симоненко<sup>25</sup> описан источник с интенсивностью, примерно в 100 раз превышавшей интенсивность эфузионного источника одинаковых геометрических размеров. Интересной особенностью этой установки является то, что в ней сделана попытка использовать перезарядку в электронном облаке. Удалось установить, что для эффективной нейтрализации плотность электронного тока должна превышать плотность тока ионного пучка примерно в 1000 раз, что вполне достижимо. К сожалению, в этой работе, не получившей продолжения, по-видимому, допущена ошибка. Для достигнутой эффективности перезарядки сечения ион-электронной рекомбинации оказываются неразумно большими. Эффективность перезарядки контролировалась по ослаблению ионного тока на коллектор; однако это ослабление, очевидно, могло проходить за счет компенсации током увлеченных электронов.

В работе<sup>24</sup> пучок, полученный вытягиванием ионов из области тлеющего разряда, нейтрализовался в специальной камере при столкновениях с газом и стенками. Недостатком обоих этих источников является неопределенность состава; но ее можно устранить введением масс-анализатора между источником и камерой перезарядки, как, например, в<sup>28</sup>.

Рис. 4. Схематическое изображение источника для получения интенсивного пучка быстрых частиц<sup>29</sup>.  
1 — «Сопло, переходящее в трубку»; 2 — индукционная катушка СВЧ генератора; 3 — секторный магнит для поворота траекторий ионов на 90°; 4 — ускоритель ионов; 5 — сопло, создающее газовую мишень для перезарядки ионов; 6 — секторный магнит для отклонения неперезарядившихся ионов; 7 — рабочий объем; 8 — подача рабочего газа.

Другим недостатком этих конструкций является невозможность прямого получения интенсивных моноэнергетических пучков с энергиями в диапазоне 1—20 эВ, представляющем большой практический интерес.

Как известно, получению ионных пучков большой интенсивности и низких энергий может препятствовать эффект пространственного заряда. Поэтому особый интерес представляет установка, рассчитанная на получение интенсивных ( $10^{18}$  мол./см<sup>2</sup>сек) молекулярных пучков со скоростями от 10 до 30 км/сек<sup>29</sup>. Принципиальная схема установки показана на рис. 4. Пучок формируется следующим образом: сверхзвуковое сопло 1, переходящее в цилиндрическую трубку, создает поток газа, который при прохождении через нее ионизуется высокочастотным безэлектродным разрядом (частота 10—150 МГц). Затем цилиндрически-симметричная струя частично (10%) ионизованного газа попадает в поле секторного магнита 3, отклоняющего заряженные тяжелые частицы (ионы) на 90°. Помимо отклонения, магнит осуществляет монохроматизацию скоростей и отбор по массам. Нейтральная компонента струи попадает прямо в горло насоса, а электроны отводятся через заземленные башмаки магнита. Скорость отклоненных ионов составляет около 2 км/сек, и для получения необходимой скорости они разгоняются в ускорительной трубке 4. Получение пучка нейтральных частиц осуществляется путем перезарядки ионного пучка в сверхзвуковой струе 5, истекающей в вакуум. Разделение ионов и нейтральных частиц осуществляется секторным магнитом 6, после которого интенсивный пучок нейтральных частиц попадает в рабочую секцию 7. Откачка осуществляется мощными диффузионными насосами с применением дополнительного вымораживания.



Источник рассмотренной конструкции рассчитан на использование в задачах по изучению взаимодействия молекул с поверхностью твердого тела.

Очевидно, что источники с перезарядкой создают интенсивные пучки, в основном газов и легко испаряющихся веществ, однако относительная легкость регистрации частиц с энергией выше 100 эв позволяет работать и с пучками малой интенсивности. Источник, обеспечивающий получение пучка молекулярного азота с интенсивностью  $10^8$ — $10^{10}$  мол/сек в диапазоне энергий 5—1000 эв соответственно, описан в <sup>26</sup>.

**4. Источник с распылением.** Источник интенсивных пучков металлических атомов в диапазоне энергий 1—10 эв может быть создан на основе открытого сравнительно недавно явления направленного распыления атомов. Венер <sup>30</sup>, а затем ряд других авторов <sup>31</sup>, обнаружили, что распыление монокристаллических образцов быстрыми ионами происходит анизотропно — распыляемые атомы движутся преимущественно в направлениях, совпадающих с направлениями плотной упаковки в кристалле. Измерения энергий выбитых атомов, проведенные в работах <sup>31</sup>, <sup>33</sup>, показали, что их величины порядка 10 эв и выше.

Основываясь на данных об эффективности распыления, Венер <sup>30</sup> заключил, что таким образом легко могут быть получены пучки с плотностью  $10^{17}$  ат/см<sup>2</sup>сек. Источник такого типа позволит получать пучки практически любых металлических атомов контролируемой и регулируемой плотности, что очень удобно при использовании этих пучков в качестве мишней.

Направленный выход атомов обнаружен также <sup>34</sup> при бомбардировке фольги (Au) быстрыми протонами. В настоящее время, несмотря на очевидные достоинства, этот метод еще не получил применения. Следует заметить, что до сих пор недостаточно изучена степень однородности скоростей атомов для таких пучков.

**5. Молекулярная «катапульта».** Простой и оригинальный способ получения модулированных пучков описан в работе <sup>35</sup>. Принцип метода (рис. 5) основан на «катапультировании» частиц лопастью быстро вращающейся вокруг оси. Этот метод является как бы своеобразным обращением крыльчатого радиометра. Для получения пучка лопасть помещается в объеме, наполненном газом при давлении  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  мм рт. ст. Хаотически движущиеся частицы при столкновении с поверхностью вращающейся лопасти приобретают скорость, величина которой определенным образом связана с линейной скоростью лопасти; в зависимости от характера отражения (неупругое, упругое) скорость будет близка либо к линейной, либо к удвоенной линейной скорости. Если рабочим газом является газ высокого молекулярного веса, то имеется возможность эффективно повысить энергию частиц пучка (до энергии  $\sim 1$  эв). Оценки показывают, что при рабочем давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст. и линейной скорости лопасти порядка  $10^5$  см/сек один см<sup>2</sup> лопасти сообщает импульс примерно 1 мг газа (Hg) в секунду (т. е. примерно  $10^{19}$  мол/сек). Поэтому методом обычного коллимирования можно выделить пучок, интенсивность которого будет не ниже соответствующей эффузионному источнику. Однако, в отличие от последнего, интенсивность

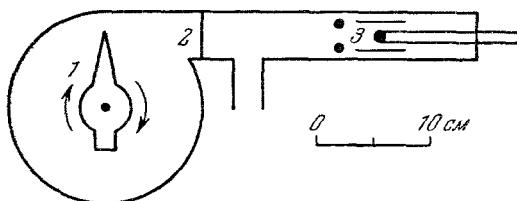


Рис. 5. Схема источника-«катапульты» <sup>35</sup>.  
1 — Лопасть, вращающаяся с большой частотой;  
2 — коллимирующая щель; 3 — приемник.

уже модулирована, что имеет несомненную ценность при детектировании. Источник такого типа может быть модифицирован путем нанесения на поверхность лопасти легко испаряющегося вещества. Подобные источники нашли пока лишь ограниченное применение<sup>36</sup>.

6. Импульсные источники МП. Весьма удобным средством получения пучков металлических атомов может явиться электрический взрыв тонких проволок в вакууме<sup>37</sup>. При этом облако высокотемпературного (несколько десятков тысяч градусов) металлического пара является как бы своеобразной «печью» импульсного действия. Этот метод допускает, по-видимому, получение пучков большой плотности, однако необходимо выяснить степень однородности частиц по скоростям. В некоторой модификации этот метод использовался в качестве источника плазмы, выбрасывавшейся и ускорявшейся в вакууме<sup>38, 39</sup>.

Другой мощный источник быстрых частиц импульсного действия недавно создан на базе использования нагретого отраженной ударной волной<sup>40, 41</sup>. В этом случае струя газа, истекающая через отверстие (рис. 6) в торце ударной трубы, после расширения может быть преобразована в молекулярный пучок большой интенсивности с эффективными скоростями порядка  $1-10 \text{ эв}$ <sup>40</sup>. Достоинством такого метода является достаточно полное знание термодинамического и физико-химического состояния газа, хотя следует помнить, что в процессе формирования молекулярного пучка

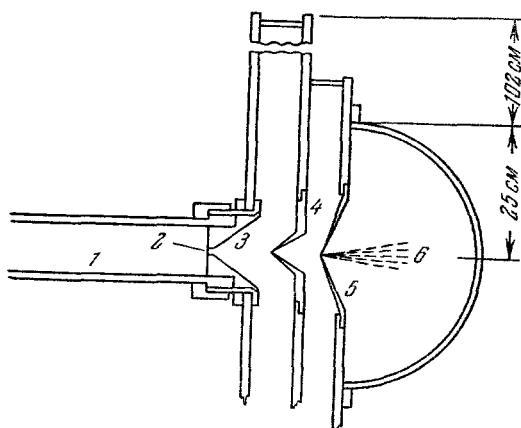


Рис. 6. Схематическое изображение импульсного источника МП, использующего газ, нагретый ударной волной<sup>40</sup>.

1 — Ударная труба; 2 — пленочная диафрагма;  
3 — сошло; 4, 5 — формирующие щели; 6 — пучок.

ка возможны, как будет показано далее, некоторые отклонения от этих значений. На основе этого источника может быть создан удобный инструмент для изучения кинетики химических реакций, развивающихся в нагретом до высоких температур газе<sup>42</sup>. Этот метод использовался в работе<sup>40</sup>, посвященной исследованию межмолекулярного взаимодействия в высокотемпературных газах по измерению эффективных сечений рассеяния, и в работе<sup>43</sup>, посвященной измерению электронной концентрации за отраженной ударной волной. Очевидной, хотя и преодолимой, трудностью применения таких источников является необходимость проведения измерений при однократном и кратковременном (10—100 мксек) функционировании источника. Последнее наталкивает на мысль о целесообразности создания источника периодического действия. Такого рода источник может быть, по-видимому, создан на основе последних достижений техники импульсных разрядов в трубах<sup>44</sup>, используя, например, пульсирующий импульсный разряд, в котором синхронизованы заряд—разряд батареи и впрыск рабочего газа. Убрав из струи заряженную компоненту, можно получить пучок нейтральных частиц с энергиями в несколько (до 10) электрон-вольт. Применение безэлектродного разряда может существенно улучшить однородность состава пучка. До настоящего времени сведений об осуществлении подобной возможности в литературе не появлялось.

7. Регистрация и селектирование молекулярных пучков. Проблема детектирования МП является второй частью двуединой задачи повышения уровня полезного сигнала. Быстрые частицы (с энергией выше 100 эв) регистрируются, как правило, по вторичной электронной эмиссии; ниже будут описаны приемники для частиц газокинетических скоростей. В литературе имеется большое число описаний различных приемников, которые могут быть разделены на следующие основные типы:

1. Универсальные детекторы.
2. Детекторы с поверхностной ионизацией.
3. Манометрические и детекторы Штерна — Пирани.
4. Чувствительные весы.
5. Полупроводниковые и конденсационные детекторы.

Эти типы детекторов довольно подробно рассмотрены в книге<sup>1</sup>, и поэтому здесь мы остановимся лишь на новых разработках, появившихся после ее выхода.

Универсальные детекторы, являющиеся наиболее перспективными, основаны на ударной ионизации частиц пучка электронами и собирации образовавшихся ионов для последующей их регистрации. Эффективность ионизационного приемника тем выше, чем больше плотность электронного тока и эффективный пробег электрона в пространстве ионизации. При разработках конструкций ионизационных приемников стремятся использовать эти особенности. С этой целью источник электронного пучка часто оформляют в виде пушки Пирса<sup>45-48</sup>.

Для увеличения эффективности ионизации применяется магнитное поле, силовые линии которого параллельны направлению движения электронов. Такой прием позволяет в некоторых конструкциях на порядок увеличить ионные токи<sup>49</sup>. Перспективным представляется использовать в качестве ионизатора полый катод, обеспечивающий плотность электронного тока, на порядок и более превышающую возможности обычных пушек<sup>27</sup>.

Положительные ионы, появляющиеся в результате ионизации, могут использоваться двояким образом. Во-первых, можно прямо собрать их на коллектор ионов, связанный через нагрузочное сопротивление с входным каскадом усилителя<sup>47, 50-52</sup>. Другой возможностью является ускорение вытнутых из области ионизации ионов до энергий ~10 кэв и направление их на первый каскад вторичного электронного умножителя<sup>46, 48-49</sup>. Применение электронного умножителя требует предварительного разделения ионов по массам, поскольку фон, создаваемый остаточным газом, будет препятствовать регистрации сигналов.

Чувствительность универсальных детекторов с умножителями очень высока и позволяет добиваться регистрации отдельных ионов, что при эффективности ионизации 0,01 означает возможность регистрации пучков тепловых скоростей с очень малой интенсивностью,  $10^4-10^6$  мол/сек. Детектор нейтральных пучков с энергией 50—500 эв описан в работе<sup>55</sup>.

При непосредственном усилении ионного тока регистрация существенно облегчается, если пучок модулирован<sup>53, 54</sup>. Эффективным средством дальнейшего увеличения чувствительности является применение синхронного детектирования. Такая схема регистрации рассмотрена в работе<sup>47</sup>.

Универсальные детекторы очень удобны при относительных измерениях; для проведения абсолютных измерений их необходимо калибровать.

Весьма удобным и достаточно простым средством абсолютных измерений является мембранный манометр емкостного типа, разработанный в работе<sup>56</sup> и обладающий чувствительностью  $2 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. на единицу шкалы. Прибор отличается большой стабильностью нуля, простотой

отсчета показаний, независимостью чувствительности от абсолютной величины давления, создаваемого пучком.

Конденсационные детекторы применялись рядом авторов, однако, поскольку подробный анализ этого вопроса можно найти в<sup>57</sup>, мы рассмотрим здесь только недавно предложенный<sup>58</sup> приемник, позволяющий резко упростить и ускорить измерения. Чувствительным (воспринимающим) элементом этого приемника является поддерживаемая при постоянной температуре кристаллическая кварцевая пластинка, являющаяся резонансным элементом генератора с частотой 10 Мгц. При осаждении молекул пучка изменяется масса кристалла, что влечет за собой изменение (уменьшение) резонансной частоты. Это изменение частоты может быть

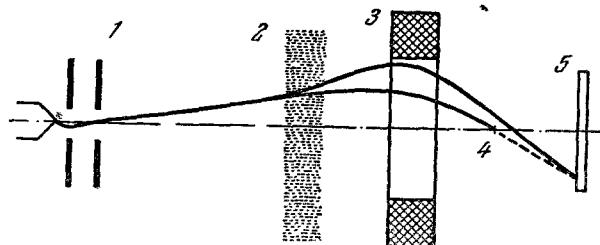


Рис. 7. Схема детектирования молекулярных пучков (по<sup>63</sup>).

1 — Электронный пучок; 2 — молекулярный пучок; 3 — электроннооптическая линза; 4 — «нож Фуко»; 5 — приемник (фотопластинка).

измерено с большой точностью. Чувствительность детектора такова, что позволяет регистрировать изменения массы, не превышающие  $10^{-9}$  г. Аналогичное устройство разработано Акишиним и Зазулиным<sup>59</sup>.

Весьма широкое распространение<sup>30, 32, 60-62</sup> получили детекторы, основанные на принципе чувствительных весов и позволяющие при определенных предположениях о характере отражения частиц измерять передаваемый импульс. Для абсолютных измерений, однако, необходимо точно знать интенсивность молекулярного пучка. Использование таких приемников позволило оценить энергию частиц, выбираемых при катодном распылении<sup>30-32</sup>, измерив аэродинамические силы<sup>60, 61</sup>, действующие в потоке сильно разреженного газа. Чувствительность таких устройств достигает  $10^{-6}$  дин при точности 0,2%<sup>62</sup>, однако они характеризуются большой инерционностью.

В заключение рассмотрим оригинальный метод<sup>63</sup>, являющийся электроннооптической аналогией известного в оптике теневого метода. В основе метода лежит аналогия между преломлением светового и рассеянием электронного пучка в газах и независимость сечения рассеяния от давления.

Принцип метода ясен из рис. 7. Отклонение электронного луча при рассеянии на молекулах пучка приводит к тому, что он пройдет мимо «ножа Фуко», установленного в фокусе электроннооптической системы в отсутствие пучка. Требование, ограничивающим использование этой системы, является необходимость значительного превышения плотности частиц в пучке над плотностью остаточных газов. Если это имеет место, то синхронная модуляция молекулярного и электронного пучков позволяет исследовать распределение как плотности и сгустка частиц, так и (по изменению плотности во времени) скоростей частиц этого сгустка<sup>64</sup>.

Наконец, кратко рассмотрим способы селектирования МП, под которым понимается контролируемое регулирование скорости частиц пучка.

Использование МП с максвелловским распределением по скоростям затрудняет обработку данных и смазывает, как будет видно из дальнейшего, ценные детали. Поэтому в современные экспериментальные установки, как правило, включается селектор МП. Принцип действия механического селектора скорости хорошо известен<sup>2, 65, 66</sup>, и используемые в последнее время селекторы отличаются высокой точностью и малым ослаблением пучка («прозрачностью»). Оригинальным конструктивным решением является использование в работе<sup>66</sup> для вращения дисков селектора двух независимых синхронных маломощных двигателей (8000 об/мин). Применение синхронного двигателя позволяет с большой точностью (разброс по скорости меньше 1%) менять угол относительного сдвига щелей на дисках практически в любых пределах простым сдвигом фазы питающего напряжения. В последние годы широкое применение находят так называемые многодисковые селекторы<sup>67-69</sup>. В работе<sup>67</sup> описан 6-дисковый селектор, обеспечивающий большую точность (~5%) селектирования при большой «прозрачности», достигавшейся тем, что число прорезей на диске доведено до 278; 8-дисковый селектор с 360 щелями описан в<sup>68</sup>.

Аналитическое рассмотрение задачи расчета многодискового селектора проводится в<sup>70</sup>. В этой работе найдены рациональные критерии выбора оптимальных параметров селектора, там же приведена библиография почти всех опубликованных работ по механическим селекторам.

Простой способ измерения скоростей и выделения частиц определенной скорости представляет «времяпролетное» селектирование. Принцип этого метода основан на расплывании в пространстве струйка частиц, создаваемого при вращении диска с узкими щелями. Различие в скоростях частиц первоначального импульса (П-образной формы) приводит к его расплыванию за время пролета до приемника. Зарегистрировав временной ход изменения ионного тока приемника, по осциллограмме можно сразу же восстановить кривую распределения частиц по скоростям. Нетрудно показать<sup>71</sup>, что при малости времени открытия  $\tau$  (длительности импульса) по сравнению с временем пролета  $T$  расстояния  $L$  от диска до приемника число частиц со скоростью  $v$  ( $v = L/T$ ) связано с мгновенным значением ионного тока  $i(T)$  следующим образом:

$$f(v) \sim i(T) T.$$

На рис. 8 представлены обработанные с помощью этого соотношения осциллограммы ионных токов для пучков аргона (1), водорода (5) и их смеси (2-4). Точность и простота этого метода выгодно отличают его от обычно применяемого. При использовании стробирующего электронного устройства этот метод может обеспечить возможность селективной регистрации частиц заданной скорости.

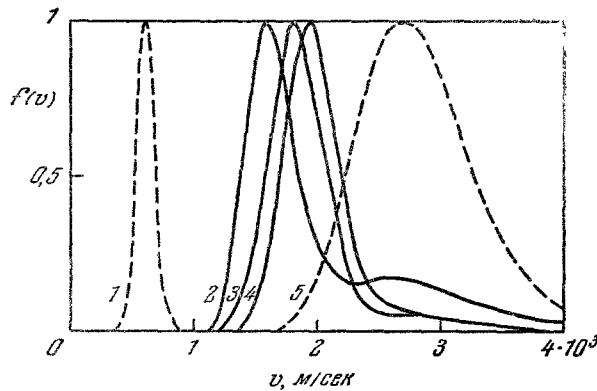


Рис. 8. Обработанные осциллограммы времяпролетной развертки модулированного пучка при различных давлениях исходной смеси (2% Ar — 98% H<sub>2</sub>). Ординаты кривых соответствуют мгновенным значениям ионного тока. Отчетливо заметно временное (а значит, и продольное) разделение компонент смеси и резкое увеличение относительного содержания Ar в пучке<sup>71</sup>.

## § 3. ПРИМЕНЕНИЯ ММП

**1. Упругое рассеяние молекулярных пучков и изучение межмолекулярных сил.** Изучение упругого рассеяния в газах является одним из наиболее плодотворных применений ММП и прямым источником сведений о силах, действующих между атомами и молекулами. Как известно<sup>72</sup>, сведения подобного рода могут быть получены и другими путями, как-то: прямой квантовомеханический расчет, осуществимый, правда, только для простейших систем; изучение термодинамических и кинетических свойств газов; измерение удлинения линий вследствие давления в микроволновом диапазоне; изучение термодинамических свойств благородных газов в кристаллическом состоянии, и т. д.

В области энергий, соответствующих низким и комнатным температурам, ММП дополняет эти методы. Однако он является единственным достаточно теоретически обоснованным средством изучения межмолекулярного взаимодействия в области энергий, соответствующих температурам выше 1000°К. Кроме

Рис. 9. Схематическое представление рассеяния атома силовым центром.

того, ММП — практически единственный метод, позволяющий исследовать это взаимодействие для диссоциированных атомов.

Вначале, не входя в подробное изложение теории упругого рассеяния<sup>73-76</sup>, мы запишем некоторые выражения, необходимые для иллюстрации техники определения потенциала по данным изучения упругого рассеяния, а затем рассмотрим конкретные результаты. В классической теории рассеяния устанавливается однозначная связь угла отклонения ( $\chi$ ) начальной траектории частицы и параметров силового поля неподвижного рассеивающего центра:

$$\chi = \pi - 2\theta_m = \pi - 2b \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V}{E} - \frac{b^2}{r^2}}} . \quad (1)$$

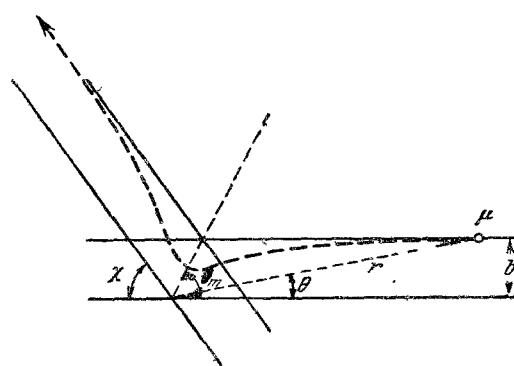
Обозначения ясны из рис. 9,  $E$  — начальная кинетическая энергия частицы,  $V$  — потенциальная энергия взаимодействия.

Дифференциальное сечение рассеяния, определяющее относительное число частиц осесимметричного пучка, рассеиваемых на угол в интервале от  $\chi$  до  $\chi + d\chi$  и равное числу частиц, пролетающих на прицельном расстоянии, заключенном в пределах от  $b$  до  $b + db$ , выражается так:

$$dQ(\chi, E) = \frac{1}{2\pi \sin \chi} b \left| \frac{db}{d\chi} \right| . \quad (2)$$

Воспользовавшись (1) и (2), можно показать, что для потенциала простейшего вида  $V = K/r^s$  (мы ограничимся лишь его рассмотрением)

$$dQ(\chi, E) = \left( \frac{K}{E} \right)^{2/s} \Phi(s, \chi) , \quad (3)$$



где  $\Phi(s, \chi)$  в случае рассеяния на малые углы имеет вид<sup>73</sup>

$$\Phi(s, \chi) = \frac{1}{s} f(s)^{2/s} \chi^{-\frac{2s+2}{s}},$$

$$f(s) = \sqrt{\pi} \frac{\Gamma\left(s + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma(s/2)}$$

( $\Gamma$  — гамма-функция). Для случая рассеяния на большие углы численные расчеты  $\Phi(s, \chi)$  при  $6 \leq s \leq 14$  проводились в работе<sup>77</sup>. В случае потенциальных функций более сложного вида (с минимумом) возможны численные расчеты и их результаты содержатся в работах<sup>78-80</sup>.

Полное сечение, характеризующее рассеяние на углы от нуля до  $\pi$ , определяется следующим образом:

$$Q(E) = 2\pi \int_0^\pi dQ(\chi, E) \sin \chi d\chi. \quad (4)$$

Это выражение расходится для потенциала любого вида, не обращающегося тождественно в нуль на бесконечности. Поэтому в классической теории рассеяния вводится понятие эффективного сечения рассеяния на углы, большие некоторого минимального угла, определяемого фактически разрешающей способностью аппаратуры. Тогда, в приближении малых углов

$$Q(E, \alpha) = 2\pi \int_\alpha^\pi dQ(\chi, E) \sin \chi d\chi = \pi f(s)^{\frac{2}{s}} \left(\frac{K}{E}\right)^{\frac{2}{s}} \alpha^{-\frac{2}{s}}. \quad (5)$$

Какова же разумная величина минимального угла отклонения? Порядок величины  $\alpha$  может быть установлен, например, из условия применимости классической механики. Используя соотношение неопределенности,  $\alpha$  может быть представлена в виде

$$\alpha > \frac{\hbar}{2\pi\mu v \cdot 2b} = \theta^*, \quad (6)$$

где  $\mu$  — приведенная масса, а  $v$  — относительная скорость.

Для углов отклонения, много больших  $\theta^*$ , квантовыми эффектами можно прецебречь. Таким образом,  $\alpha = k\theta^*$ , где  $k$  — числовой множитель, значение которого желательно определить.

В квантовой теории рассеяния необходимость полного сечения отсутствует (при  $s > 2$ ), а соответствующее выражение имеет вид<sup>75</sup>

$$Q_{\text{кв}}(E) = \pi \frac{2s-3}{s-2} f(s)^{\frac{2}{s-1}} \left(\frac{4\pi K}{hv}\right)^{\frac{2}{s-1}}. \quad (7)$$

Если в (5) подставить  $\alpha = \theta^*$ , то мы придем к выражению, отличающемуся при  $s = 6$  от (7) только множителем, близким к единице.

Экспериментально эффективное сечение рассеяния определяется по ослаблению коллимированного монокинетического пучка, прошедшего через однородный слой рассеивающего газа,

$$Q(\alpha, E) = \frac{1}{nl} \ln \frac{I_0}{I}, \quad (8)$$

где  $I, I_0$  — интенсивности рассеянного и нерассеянного пучков

соответственно,  $n$  — плотность неподвижных рассеивающих частиц,  $l$  — длина пути рассеяния. В реальном эксперименте добиться неподвижности или монокинетичности взаимодействующих частиц удается далеко не всегда. Поэтому необходимо в выражение (8) включить поправки, учитывающие отклонения от идеального опыта. Полезные для экспериментаторов расчеты численных значений таких поправок проделаны в работе<sup>81</sup>. Поскольку измеряемая величина эффективного сечения  $Q(\alpha, E)$  будет зависеть от разрешающей способности аппаратуры, возникает вопрос о рациональном выборе разрешающей способности, обеспечивающей объективное измерение полного сечения.

К вопросу о выборе разрешающей способности мы вернемся несколько позже, а сейчас укажем способы определения параметров потенциала по измеренным значениям сечений. Воспользовавшись формулами (5), (7), (8) можно записать

$$\frac{1}{nl} \ln \frac{I_0}{I} = \pi \left( \frac{K}{E} \right)^{\frac{2}{s}} f(s)^{\frac{2}{s}} a^{-\frac{2}{s}}, \quad (9a)$$

$$\frac{1}{nl} \ln \frac{I_0}{I} = \pi \frac{2s-3}{s-2} f(s)^{\frac{2}{s-1}} \left( \frac{4\pi K}{hv} \right)^{\frac{2}{s-1}}, \quad (9b)$$

$$d\theta(\chi, E) = \frac{1}{s} \left( \frac{K}{E} \right)^{\frac{2}{s}} f(s)^{\frac{2}{s}} \chi^{-\frac{2s+2}{s}}. \quad (9c)$$

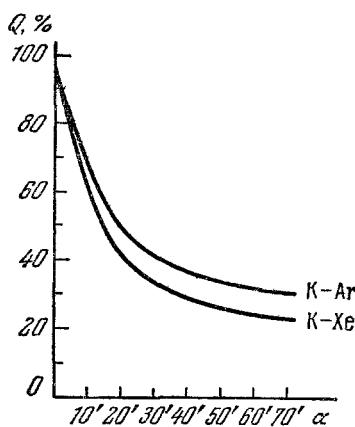


Рис. 10. Зависимость измеряемой величины эффективного сечения рассеяния от разрешающей способности аппаратуры<sup>84</sup>.

при постоянном  $E$  или  $E$  при постоянном  $n$ , можно в первом случае определить  $K$  при известном  $s$ , а во втором и  $K$ , и  $s$ . Легко видеть, что варьирование при постоянных  $n$  и  $E$  разрешающей способности  $a$  может дать еще одну удобную возможность определения параметров  $K$  и  $s$ .

В соответствии со сказанным, работы по изучению упругого рассеяния МП можно условно подразделить на две группы: 1) нахождение разрешающей способности аппаратуры, обеспечивающей объективное измерение полного сечения, и нахождение границ области отклонений, описываемых классической механикой; 2) определение параметров потенциала и природы сил взаимодействия по данным измерения сечений.

Проблема разрешающей способности обсуждалась в работах<sup>82-84</sup>, а связанный с нею вопрос о границе применимости классического описания — в<sup>82</sup>. Суть дела сводится к тому, что при данной разрешающей способности аппаратуры экспериментатор должен, во-первых, уметь оценить степень отклонения измеренного значения от величины полного сечения, а во-вторых, знать, в какую область, квантовую или классическую, попадают измеряемые отклонения. Иллюстрацией обоснованности такого анализа служат рис. 10 и 11. Как видно из рис. 10, величина измеренного сечения может существенно меняться с изменением разрешающей способности. Из рис. 11 видно, кроме того, что классическое описание рассеяния в области малых углов перестает оправдываться при некотором угле,

Эти соотношения наряду с квантовой формулой для дифференциального сечения являются основными при нахождении параметров, причем квантовые соотношения используются, как правило, для пучков тепловых скоростей, а классические — для быстрых. Из (9), где неизвестными являются  $K$  и  $s$ , а измеряемыми величинами  $Q(\alpha, E)$ ,  $dQ(\chi, E)$ , видно, что, варьируя  $n$

начиная с которого экспериментальные точки хорошо укладываются на кривую, рассчитанную по квантовым формулам<sup>82</sup>. Поэтому ясно, что прежде чем приступать к нахождению, например, потенциальных параметров, необходимо определить как разрешающую способность, так и область изучаемых углов.

Экспериментально переход от классического в область квантового рассеяния (см. рис. 11) наблюдался при изучении углового распределения рассеянных частиц на приборе с большим разрешением (несколько дуговых секунд в лабораторной системе)<sup>81,82,84</sup>. При этом оказалось, что, например, для систем Na—Hg и K—Hg в выражении  $a = k\theta^* k$  равно  $\sim 4$  (аналогично и для других систем). Это позволяет достаточно определенно фиксировать границы области классического описания.

В монографии Мэсси и Бархопа<sup>85</sup> дан способ оценки необходимой разрешающей способности, основанный на аппроксимации взаимодействующих частиц твердыми шарами. Согласно<sup>85</sup> ошибка определения сечения не будет превышать 10%, если разрешающая способность  $\alpha = \theta_0$

$(\theta_0 = h/2\pi r a, a — \text{сумма газокинетических радиусов})$ . Представляется, однако, очевидным, что газокинетический радиус, определяемый сечением передачи импульса, не может сколько-нибудь удовлетворительно характеризовать рассеяние на малые углы при наличии сил притяжения. В работе<sup>82</sup> предложен другой, более рациональный критерий: величина  $a$  заменяется удвоенным максимальным прицельным параметром

$$a = \theta^* \quad \left( \theta^* = \frac{h}{2\mu v \cdot 2b} \right).$$

Рис. 12. Зависимость относительной ошибки измерения полного сечения от разрешающей способности, выраженной в единицах критического угла<sup>82</sup>.

Как и следовало ожидать, значения  $\theta_0$  и  $\theta^*$  сильно различаются по величине; так, для системы Na—Hg  $\theta^* = 2,3$  мин, а  $\theta_0 = 78,9$  мин. Экспериментальное изучение углового распределения частиц, рассеянных на малые углы, показало, что частицы, рассеянные на углы, меньшие  $\theta^*$ , практически уже не дают вклада в величину сечения (см. рис. 11). На рис. 12 показана полученная в этих опытах<sup>79</sup> зависимость относительной ошибки измерения полного сечения от величины разрешающей способности,

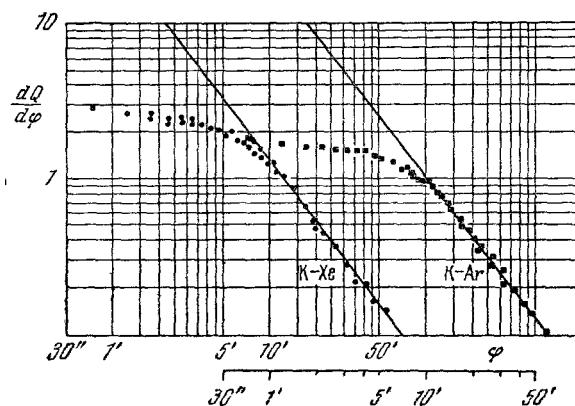
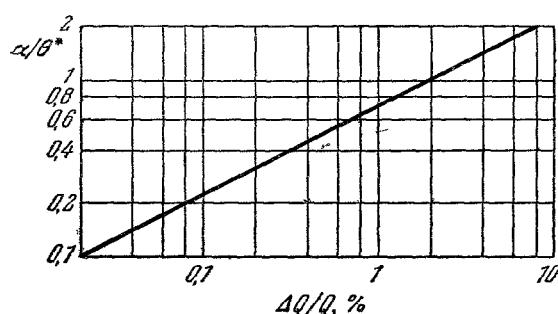


Рис. 11. Зависимость дифференциального сечения рассеяния от угла отклонения<sup>84</sup>.

Прямая, соответствующая формуле (9), перестает описывать эксперимент при углах отклонения порядка  $10' - 20'$ . Зависимость в этой области может описываться квантовыми соотношениями при использовании тех же потенциальных параметров<sup>72</sup>;  $\varphi$  — угол отклонения в лабораторной системе.



выраженной в единицах критического угла  $\theta^*$ . Сравнивая эти и данные результаты Мэсси и Бархопа, можно заметить большое расхождение (тем большее, чем сильнее выражены дальнодействующие силы притяжения).

Обсуждавшиеся выше результаты, по-видимому, снимают высказанные в<sup>83</sup> сомнения в возможности объективного измерения полного сечения рассеяния и позволяют заключить, что представленные в табл. II данные с большой точностью соответствуют полным сечениям рассеяния.

Таблица II  
Полные сечения упругого рассеяния ( $\text{\AA}^2$ ), измеренные для пучков тепловых скоростей

Пучок	Рассеивающий газ								Литера- тура
	H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	He	Ne	Ar	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Hg	
Li	120	124	106		304				88
			113		365				89
Na	154	182	132	211	403				88
					430	556			82
			247		480	606	386	1995	84
K	176	227	167	261	580	689	510		107
	196	254	171		592	615			88
						680			89
						490			82
						470		2190	90
						755		1820	82
									91
Rb	173	211	154	266	572	774		2552	13
Cs	176	216	163	289	572				88
					860	908		3019	92
			470			926			82
									93

При работе с быстрыми частицами (энергии выше 100 эв) вопрос о разрешающей способности теряет свою остроту. Дело в том, что с увеличением скорости величина предельного угла  $\theta^*$  падает, и может оказаться, что разрешение, обеспечивающее измерение полного сечения, практически будет недостижимо. Поэтому здесь следует пользоваться эффективным сечением рассеяния, описываемым формулой (5), для выполнения которой апертурный угол должен быть выбран достаточно большим, чтобы не могли проявляться квантовые эффекты. Например, для пучка с энергией 1000 эв квантовые эффекты возможны при углах 10° для Ar и 1,5° для He. Точно зная разрешающую способность прибора, можно, воспользовавшись (9а), найти параметры потенциала.

Рассмотрим теперь конкретные данные (полученные за последние годы) по рассеянию как медленных, так и быстрых пучков, исключив из рассмотрения неупругие столкновения<sup>86, 87</sup>. Основные результаты измерений полных сечений рассеяния пучков тепловых скоростей сведены в табл. II, из которой можно видеть, что согласие данных различных авторов вполне удовлетворительное (следует учитывать возможные различия скоростей пучков и зависимость сечения от скорости и неточность измерений плотности рассеивающего газа). Более того, проведенная в<sup>94</sup>

единообразная обработка данных измерения сечений для системы K — Ar<sup>88-90, 92</sup> с использованием численных результатов<sup>81</sup> показала, что отклонения значений сечения различных авторов от среднего арифметического не превышают 2%. Столь хорошее совпадение позволяет принять это значение в качестве эталонного и тем самым уменьшать неопределенность измерения плотности рассеивающего газа в последующих экспериментах путем проведения контрольных его измерений. Исключение в табл. II составляют лишь данные работы<sup>93</sup> — расхождение здесь столь велико, что в монографии Мэсси и Бархота<sup>85</sup> по этому поводу замечено: «До тех пор, пока этот вопрос не выяснится, к результатам анализа всех эффективных сечений, полученных из опытов с МП, следует относиться осторожно».

В настоящее время это «компрометирующее» расхождение, по-видимому, удалось устранить. Прецизионные измерения дифференциальных сечений, проведшиеся недавно на аппаратуре с разрешением порядка 3,5" в диапазоне углов до 1° (причем отклонение на 16" регистрировалось как рассеяние), не подтвердили результатов<sup>93</sup> для системы Cs — He; для систем K — Ar, K — Xe, K — Br, K — HСBr<sub>3</sub> также не обнаружено возрастания сечения<sup>84</sup>.

Экспериментальные значения полных сечений можно использовать для нахождения постоянных Ван-дер-Ваальса, если принять, что взаимодействие обусловлено дисперсионными силами (т. е. положить  $s = 6$ ). Полученные таким образом значения могут быть сравнены с рассчитанными теоретически<sup>72</sup>. Для систем, представленных в табл. II, совпадение оказывается хорошим. В работе<sup>92</sup> такое сравнение проводилось примерно для 100 различных систем, и оказалось, что для 57% от общего числа систем расхождение теоретического и экспериментального значений составляет менее 1—3%, для 18% — от ±3 до ±6%, для 12% — от ±6 до ±10% и для 13% — более ±10%. Замечено, что наибольшие отклонения соответствуют рассеянию частиц относительно малого молекулярного веса.

Сравнение измеренных сечений и вычисленных по ним постоянных Ван-дер-Ваальса с теоретически вычисленными значениями для случая рассеяния He, Ne, Ar, Kr, Xe в аргоне проводилось в<sup>95</sup>. Отмечено систематическое превышение экспериментальных значений над теоретическими, однако причина этого неясна. Дополнительным источником информации о дальнодействующих силах взаимодействия может являться измерение зависимости сечения рассеяния от относительной скорости сталкивающихся частиц. Как следует из формулы (7),

$$Q \sim v^{-\frac{2}{s-1}},$$

и если  $K$  не зависит от  $v$ , то, варьируя скорость, мы, очевидно, можем найти величину  $s$  (равную 6 для ван-дер-ваальсовского и отличную от 6 для других типов взаимодействия). Практически изменение  $v$  осуществляется методом механического селектирования<sup>96, 99</sup> либо контролируемым изменением температуры печи<sup>97</sup>. В работе<sup>96</sup> зависимость  $Q$  от скорости для системы K — N<sub>2</sub> сравнивалась с теоретической при  $s = 5, 6, 7$ . Как видно из рис. 13, согласие теоретических и экспериментальных значений позволяет сделать однозначный выбор значения  $s = 6$ . Изучение зависимости полного сечения от скорости при рассеянии пучка полярных молекул CsCl полярными и неполярными газами проведено в<sup>97</sup>. В случае рассеяния в неполярном газе результаты экспериментов могут быть хорошо описаны зависимостью  $Q \sim v^{-2/5}$  (если использовать теоретические значения  $K$ , то экспериментальные точки ложатся на прямую типа рис. 13). Однако при рассеянии полярным газом ситуация резко изменяется.

Экспериментальная зависимость  $Q$  от  $v$  (рис. 14) характеризуется заметным изменением наклона, численные значения сечений больше по величине и сильнее меняются с температурой. Объяснение этого эффекта может быть дано, если привлечь к рассмотрению диполь-дипольное взаимодействие,

для которого при определенных условиях потенциальная энергия взаимодействия может отличаться от даваемой эффективным сферически-симметричным потенциалом<sup>72</sup>. Эти условия определяются соотношением периода вращения ( $\tau_{\text{вр}}$ ) и времени взаимодействия ( $\tau_{\text{вз}}$ ). При  $\tau_{\text{вр}} \gg \tau_{\text{вз}}$  потенциал имеет вид

$$V = -\frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} g$$

Рис. 13. Зависимость эффективного сечения от скорости рассеиваемых частиц.

Прямые соответствуют формуле (5) при  $s = 5, 6, 7$ <sup>96</sup>.

но обеспечить выполнение этого условия. В рассматриваемой работе, однако, диапазон изменения температуры был недостаточным и полученные результаты позволили лишь качественно констатировать эффект взаимодействия двух диполей. Изучение взаимодействия полярных молекул на системах  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  было проведено в<sup>98</sup>.

Теоретические и экспериментальные данные указывают на то, что зависимость  $Q \sim v^{-2/5}$  плохо выполняется в случае взаимодействия легких частиц. В работе<sup>99</sup> проведен специальный эксперимент по рассеянию атомарного и молекулярного водорода и гелия в водороде и гелии, показавший, что зависимость от скорости весьма сильно отличается от предсказываемой теорией Мэсси и Мора.

Отклонение зависимости полного сечения от скорости от теоретической было обнаружено в<sup>100</sup> при исследовании рассеяния монокинетического пучка  $\text{Li}$  на ртути. При уменьшении скорости атомов  $\text{Li}$  при некотором ее значении величина сечения резко уменьшалась (для  $\text{K}$  этот эффект отсутствовал). Несколько позже при изучении рассеяния пучка  $\text{Li}$  на благородных газах<sup>101</sup> также были обнаружены отклонения от зависимости  $Q \sim v^{-2/5}$ . Зависимость от  $v$  для ряда систем ( $\text{Li}-\text{Xe}, \text{Kr}, \text{Ar}$ ) характеризовалась появлением относительных максимумов и минимумов. В работе<sup>100</sup> обнаружены также следы квантовых эффектов при рассеянии на малые углы — на кривой рассеяния в области углов до  $15^\circ$  довольно отчетливо проявлялась периодичность, предсказываемая квантовомеханическим расчетом.

(где  $\mu_1, \mu_2$  — дипольные моменты, а  $g$  — множитель, учитывающий ориентацию).

Варьируя температуру, мож-

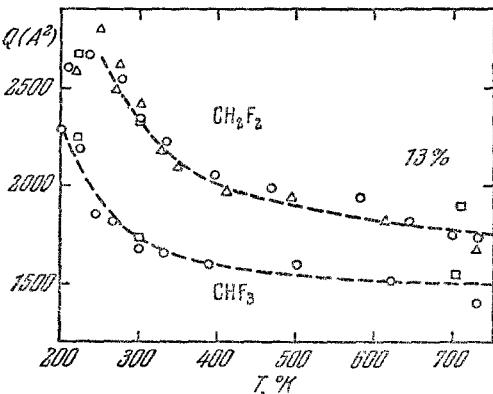


Рис. 14. Зависимость эффективного сечения рассеяния полярной молекулы  $\text{CsCl}$  в полярных газах от скорости, выраженной через температуру печи<sup>97</sup>.

Ценные сведения о межмолекулярных силах могут быть также получены при изучении углового распределения частиц, рассеянных на большие углы. В этом случае измерения дифференциальных сечений позволяют восстановить вид потенциала взаимодействия — найти численные значения параметров для выбранной функциональной формы потенциала. Монотонные потенциальные функции вида  $V = K/r^s$  являются предельными возможностями описания взаимодействия для относительно больших и относительно малых прицельных параметров. Реальные потенциалы взаимодействия, описывающие взаимодействия во всей области разумных взаимных расстояний, не являются монотонными и обладают минимумом. Эти особенности потенциальной функции отражаются на зависимости

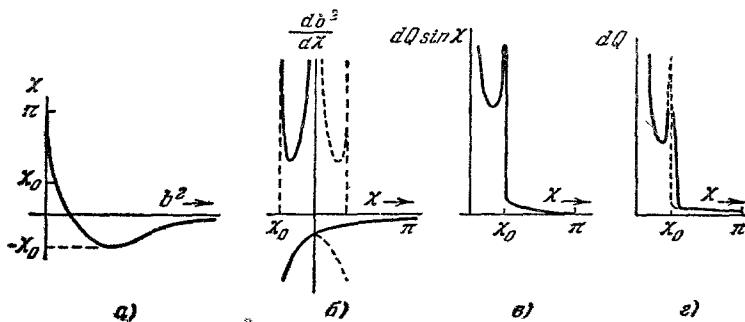


Рис. 15. Качественное представление особенностей рассеяния в случае немонотонной потенциальной функции взаимодействия<sup>102</sup>.

отклонения при рассеянии от прицельного параметра, приводя к немонотонности, многозначности этой зависимости. Особенности рассеяния в этих условиях впервые в общем виде рассмотрел Фирсов<sup>102</sup>, из работы которого заимствован рис. 15. На рис. 15, а показан типичный немонотонный ход зависимости  $\chi$  от  $b^2$  (за положительные принятые отклонения силами отталкивания, а за отрицательные — силами притяжения). На рис. 15, б показана зависимость  $d\chi^2/d\chi$  от  $\chi$  ( $d\chi^2 = 2dQ(\chi, E) \sin \chi d\chi$ ). Поскольку в реальном эксперименте положительные и отрицательные отклонения абсолютно неразличимы, экспериментальная зависимость будет, очевидно, представляться кривой типа рис. 15, в, являющейся результатом суммирования ветвей рис. 15, б. Если учесть конечную разрешающую способность прибора, то зависимость  $dQ$  от  $\chi$  представится кривой рис. 15, г. На рис. 15, г видны основные особенности, сопровождающие рассеяние на большие углы и рассматривавшиеся в более поздних работах<sup>78, 80</sup>. Сингулярность, соответствующая углу  $\chi_0$ , в настоящее время, следуя работе<sup>80</sup>, называется радиужным рассеянием ( $\chi_0$  — радиужный угол, величина которого для частиц фиксированной энергии однозначно связана с глубиной потенциальной ямы — рис. 15, а); ряд особенностей кривой рассеяния проанализирован в работах<sup>104, 80</sup>. Следует заметить, что проведенные рассуждения строго справедливы лишь для монокинетических пучков, в противном случае эти особенности могут быть смазаны и исчезнуть вообще. Отчетливо этот эффект можно видеть на рис. 16, где приведены экспериментальные данные, заимствованные из работ<sup>103, 13, 104</sup>. Однако и для немонокинетических пучков изучение рассеяния на большие углы позволяет находить значения потенциальных параметров. Так, в работе<sup>13</sup> по данным изучения рассеяния К на Hg, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> в диапазоне углов от 2 до 140° найдены значения параметров  $\varepsilon$  и  $r_m$  для потенциала «6 — exp» Букингема.

В работе <sup>104</sup> для систем K — Kr и K — HBr (для последней в области упругого взаимодействия) по данным о рассеянии в области радужного угла определялись параметры  $r_m$ ,  $\epsilon$ , а потенциала Букингема. Тщательное исследование приводит автора <sup>104</sup> к заключению о необходимости при обработке данных радужного рассеяния учитывать квантовые эффекты, предсказанные в <sup>80</sup>. Потенциальные параметры могут также определяться по зависимости дифференциального сечения рассеяния от относительной кинетической энергии, и такое исследование проводилось в работах <sup>105, 106</sup> для систем Cs — Hg, K — Hg.

Проведенное рассмотрение показывает, что в настоящее время успехи техники ММП и теоретического анализа явлений рассеяния вооружили экспериментаторов эффективными средствами изучения межмолекулярных сил в области тепловых энергий.

Заканчивая рассмотрение рассеяния пучков тепловых скоростей, необходимо указать на уникальную по характеру работу <sup>107</sup>, представляющую, помимо физического интереса, иллюстрацию существенного прогресса техники эксперимента.

Хорошо известно, что если в S-состоянии находится только один из партнеров, то дальнодействующие силы чувствительны к относительной ориентации взаимодействующих атомов. В работе <sup>107</sup> и была поставлена задача

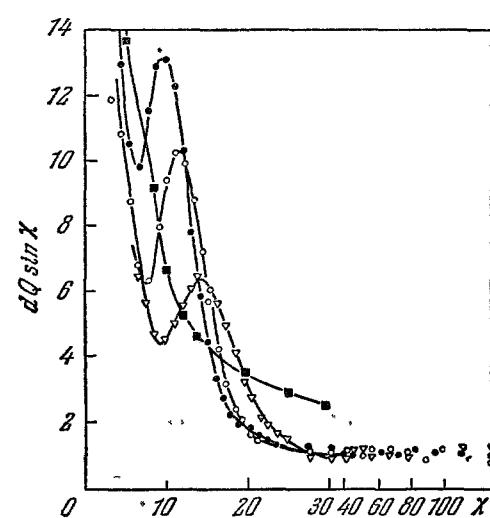
Рис. 16. Экспериментальные кривые рассеяния монокинетического (K — Kr —  $\nabla$ ,  $\circ$ ,  $\bullet$ ) <sup>104</sup> и максвелловского (K — Hg —  $\blacksquare$ ) <sup>103</sup> пучков в области больших углов; отчетливо видно влияние монокинетизации.

Кривые  $\nabla$ ,  $\circ$ ,  $\bullet$  соответствуют различным температурам источника атомов.

экспериментального обнаружения и количественного измерения этого ориентационного эффекта. Задача заключалась, во-первых, в получении монокинетических пучков поляризованных атомов, т. е. пучков с заданным углом между направлениями спина и вектора скорости частиц; во-вторых, необходимо было уловить разницу измеряемых величин полных сечений, не превышающую по предварительным оценкам 1% от величины среднего сечения.

Для получения поляризованных пучков атомов Ga, как и в опыте Штерна — Герлаха, использовался эффект пространственного разделения траекторий поляризованных частиц в неоднородном магнитном поле. Путем ступенчатого изменения напряженности магнитного поля через выходную щель этого своеобразного источника попеременно выпускались пучки различно поляризованных атомов. Полезные сведения об источниках поляризованных пучков содержатся в работе <sup>108</sup>.

Полученный пучок после монокинетизации селектором проходил через камеру рассеяния, и стандартным путем по ослаблению интенсивности пучка измерялось сечение рассеяния. Камера рассеяния для ослабления эффектов «деполяризации» помещалась в поле постоянного магнита. При решении второй задачи — сравнении двух значений сечения, отличающихся, примерно, на 1%, — использовалась остроумная автоматическая схема, позволяющая провести такое сравнение в условиях, когда



при точности измерений интенсивности в  $10^{-4}$  пульсации за счет нестабильностей превышали эту величину в 100 и даже 1000 раз. Возможность измерений в этих условиях связана с многократной регистрацией ослабления обоих пучков для достаточно близких моментов времени и усреднением (с помощью накопительного устройства) результатов за большой промежуток времени для исключения флуктуаций случайного характера. Применив управляющее устройство, осуществлявшее автоматическое переключение магнитного поля и приемных каналов, удалось надежно зарегистрировать и измерить с точностью до 3—5% разность сечений рассеяния для пучков различно поляризованных частиц. Использованная авторами техника регистрации слабых эффектов на фоне сильных помех может во многих отношениях считаться образцовой и, несомненно, заслуживает внимания экспериментаторов.

Рассмотрим теперь основные результаты изучения упругого рассеяния быстрых (с энергией выше 100 эВ) частиц и возможности практического использования этих результатов.

Происходящее в последние годы бурное развитие ядерной энергетики и ракетной техники резко повышает интерес к изучению свойств (в частности, кинетических) высокотемпературных газов. Поскольку при представляющих интерес температурах от тысячи до десятков тысяч градусов прямое измерение, например, коэффициентов переноса невозможно, очевидна необходимость разработки новых методов получения необходимых данных. Единственной величиной, характеризующей столкновение и входящей в выражение для вычисления коэффициентов переноса, является угол отклонения траекторий частиц. Но изучение упругого рассеяния позволяет непосредственно измерять именно углы отклонения, точнее, вероятность отклонения на заданный угол при взаимодействии с соответствующими энергиями. При наличии этих данных и использовании быстродействующих вычислительных машин задача нахождения коэффициентов переноса становится сравнительно простой. Отсюда ясна практическая ценность такого рода экспериментов. В связи с относительной простотой получения и регистрации частиц с энергиями выше 100 эВ в экспериментах используются монокинетические пучки частиц такой энергии и регистрируются эффекты скользящих столкновений при прицельных параметрах в 1—3 Å, что соответствует расстояниям максимального сближения частиц при температурах порядка 1000—10 000° К.

Необходимым условием интерпретации результатов экспериментов является существенное превышение полного сечения упругого рассеяния над сечениями неупругих столкновений — условие, обычно выполняющееся в выбранном диапазоне энергий (100—3000 эВ)<sup>85</sup>. Как указывалось выше, описание рассеяния быстрых частиц может строго проводиться в рамках классической механики и поэтому параметры  $K$  и  $s$  сферически-симметричного потенциала вида  $V = K/r^s$  могут быть получены при использовании выражения (9а).

В табл. III приведены практически все экспериментальные результаты, полученные по измерениям зависимости эффективного сечения рассеяния от энергии. В таблицу не включены результаты работы<sup>124</sup>, заметно расходящиеся с приведенными в таблице для систем Ar — Ar и Ne — Ne и полученные по измерениям дифференциальных сечений рассеяния. Как видно из табл. III, в настоящее время получены данные о потенциалах отталкивания для атом-атомных, атом-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий. Обработка экспериментальных данных в случае атом-атомных систем проста и кратко описана выше. В случае, когда один или оба партнера столкновения являются молекулами, обработка усложняется. В работах<sup>122, 123</sup> предложена процедура вычисления

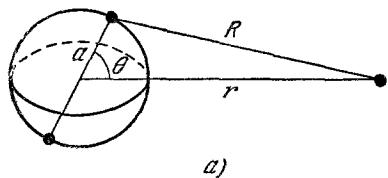
Таблица III

Потенциал взаимодействия различных систем в области сил отталкивания

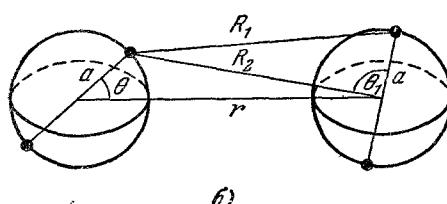
Система	Потенциал $V(r) \cdot 10^{12}$ , эрг; $r$ , Å	Интервал расстояний, Å	Литература
He—He	$0,201/r^{4,95}$	0,5—1	109
He—He	$4,62/r^{1,79}$ или $314 \exp(-4,42r^{1/2})$	0,52—1,02	110
He—He	$7,55/r^{5,94}$	1,27—1,59	111
He—He	$5,56/r^{5,03}$	0,97—1,48	112
Ne—Ne	$500/r^{9,99}$	1,76—2,13	113
Ar—Ar	$46,1/r^{4,33}$ или $3,66 \cdot 10^4 \exp(-6,82r^{1/2})$	1,37—1,84	114
Ar—Ar	$1360/r^{8,33}$	2,18—2,69	115
Kr—Kr	$255/r^{5,42}$	2,42—3,14	116
Xe—Xe	$1,1310/r^{7,97}$	3,01—3,60	117
He—Ar	$99,5/r^{7,25}$	1,64—2,27	118
Ne—Ar	$1010/r^{9,18}$	1,91—2,44	119
H—He	$3,75/r^{3,29}$	1,16—1,71	120
H—H <sub>2</sub>	$70,8 \exp(-2,99r^2) + 6,07 \exp(-0,942r^2)$	0,27—0,68	121
D—D <sub>2</sub>	$45,9 \exp(-5,17r^2)$	0,29—0,56	121
He—N <sub>2</sub>	$119/r^{7,06}$	1,79—2,29	122
Ar—N <sub>2</sub>	$1210/r^{7,78}$	2,28—2,83	122
N <sub>2</sub> —N <sub>2</sub>	$954/r^{7,27}$	2,43—3,07	122
He—CH <sub>4</sub>	$965/r^{9,43}$	1,92—2,37	123
He—CF <sub>4</sub>	$9,9 \cdot 10^6/r^{17,51}$	2,43—2,74	123
CH <sub>4</sub> —CH <sub>4</sub>	$9,63 \cdot 10^6/r^{15,47}$	2,47—3,06	123
CF <sub>4</sub> —CF <sub>4</sub>	$1,87 \cdot 10^{22}/r^{39,27}$	3,43—3,77	123

межмолекулярных потенциалов на основании данных о рассеянии атомов (благородных газов) на молекулах.

Поскольку этот прием позволяет существенно упростить получение сведений о межмолекулярном взаимодействии на малых расстояниях, мы рассмотрим его подробнее. Воспользуемся рис. 17, схематически представляющим прохождение рассеиваемой частицы мимо молекулы, силовое поле которой, очевидно, не является сферически-симметричным. По смыслу явления удобно рассматривать задачу об отклонении частицы двумя сферически-симметричными силовыми центрами; в ходе эксперимента регистрируется некоторый усредненный по ориентации (углам  $\theta$ ,  $\theta_1$ , рис. 17) эффект такого рассеяния. Задача теоретического рассмотрения явления состоит в разработке способа определения по эксперимен-



a)



б)

Рис. 17. Конфигурация частиц, используемая при расчете атомно-молекулярных и межмолекулярных потенциалов отталкивания.

тальным данным эффективного потенциала взаимодействия свободного и принадлежащего молекуле атомов, который может быть затем использован для конструирования межмолекулярного потенциала. Для даль-

нейшего потребуется сделать следующие достаточно оправданные предположения: а) во время взаимодействия рассеивающая молекула считается жестким неподвижным образованием, так что ни вращения, ни колебаний за это время не происходит; б) атомы, образующие молекулы, являются независимыми (аддитивность) сферически-симметричными точечными силовыми центрами (с потенциалом вида  $V = K/r^s$ ); в) все взаимные ориентации равновероятны. Как видно из рис. 17,*a*, расстояние  $R$  между рассеиваемым атомом и силовым центром

$$R = r(1 \pm 2a \cos \theta + a^2)^{1/2}, \quad a = \frac{a}{r}.$$

Поэтому суммарный потенциал для некоторой ориентации  $\theta$  имеет вид

$$V_{AM} = \frac{K}{r^s (1+2a \cos \theta + a^2)^{s/2}} + \frac{K}{r^s (1-2a \cos \theta + a^2)^{s/2}}.$$

Проведя усреднение по всем (равновероятным) ориентациям, получим

$$\bar{V}_{AM} = \frac{2K}{r^s} \frac{(1+a)^{s-2} - (1-a)^{s-2}}{2a(s-2)(1-a^2)^{s-2}}. \quad (10)$$

Из структуры этого выражения видно, что средний суммарный потенциал равен удвоенному межатомному с поправкой, учитывающей несферичность. Второй сомножитель стремится к единице при возрастании  $r$ . В принципе полученное выражение следовало бы теперь подставить в (1) и найти функциональную связь сечения с потенциальными параметрами и энергией. После этого по экспериментальной зависимости сечения от энергии можно было бы восстановить вид потенциала — найти параметры  $K$  и  $s$ . Однако аналитического выражения типа (5) в этом случае получить не удается, и в работе<sup>122</sup> предлагается другой путь. Заметим, что применение машинного расчета может разрешить эту трудность, метод же, рассматриваемый ниже, не обладает достаточной физической прозрачностью.

Итак, предположим, как это сделано в работе<sup>122</sup>, что с точностью до ошибок эксперимента рассеяние атомов на молекулах описывается неким эффективным сферически-симметричным потенциалом  $V' = K'/r^{s'}$ . Тогда численные значения  $K'$  и  $s'$  могут быть легко получены из экспериментальной зависимости  $Q(a)$  от  $E$ . Далее можно, очевидно, подобрать такие значения  $K$  и  $s$ , для которых формула (10) с достаточной точностью опишет ход  $V'(r)$  в заданном интервале энергий. Таков вкратце путь определения параметров эффективного межатомного потенциала. Эти параметры получаются для систем неодинаковых атомов ( $\text{He} - (\text{N})_2$ ,  $\text{Ar} - (\text{N})_2$  и т. д.). Для нахождения эффективных межатомных потенциалов для гомоядерных молекул используется эмпирическое правило комбинирования, экспериментально проверявшееся на атомных системах. Правило комбинирования<sup>72</sup> позволяет найти потенциальные параметры взаимодействия однородных атомов ( $K_{ii}$ ,  $s_{ii}$ ) по значениям их для разнородных ( $K_{ij}$ ,  $s_{ij}$ ) и имеет вид

$$K_{ij} = \sqrt{K_{ii} K_{jj}}, \quad s_{ij} = \frac{1}{2} (s_{ii} + s_{jj}).$$

Именно таким образом из полученных значений находятся параметры эффективного межатомного потенциала взаимодействия одинаковых атомов. Построение межмолекулярных потенциалов взаимодействия на основе полученных эффективных межатомных потенциалов

осуществляется следующим образом. Как следует из рис. 17, б,

$$R_1 = r(1 \pm 2a \cos \theta + a^2)^{1/2},$$

$$R_2 = (R_1^2 \pm 2a \cos \theta_1 + a^2)^{1/2}.$$

Здесь, в отличие от атомно-молекулярных систем, вводится еще один угол ( $\theta_1$ ), характеризующий взаимную ориентацию. Зная эффективный межатомный потенциал и используя предположение об аддитивности, можно написать суммарный потенциал взаимодействия четырех атомов и после усреднения по углам  $\theta$ ,  $\theta_1$  получить

$$\bar{V}_{MM} = \frac{4K(1+2a)^{s-3} - (1-2a)^{s-3} - 2(1-4a^2)^{s-3}}{r^s}.$$

Построив с помощью известных параметров эффективного межатомного потенциала  $K$  и  $s$  зависимость  $\bar{V}_{MM}$  от  $r$ , можно подобрать затем такие значения  $K^*$  и  $s^*$ , чтобы эта зависимость с достаточной точностью в заданном интервале энергий описывалась потенциалом вида  $V^* = K^*/r^{s^*}$ . Именно эти параметры  $K^*$  и  $s^*$  приводятся в табл. III для систем  $N_2 - N_2$ ,  $CH_4 - CH_4$ ,  $CF_4 - CF_4$ .

Эффективность метода рассеяния быстрых частиц как средства изучения сил отталкивания трудно переоценить. Однако наличие материала, представленного в табл. III, по-видимому, не дает еще оснований считать предоставленные возможности полностью реализованными. Здесь целесообразно кратко обсудить возможные неточности приведенных результатов.

Проверкой результатов могло бы служить сопоставление с аналогичными результатами других авторов. К сожалению, пока такая возможность отсутствует; старые результаты, полученные в работе <sup>124</sup>, как говорилось выше, сильно отличаются от приведенных в таблице. Косвенным методом проверки является «сшивание» экстраполированных на большие расстояния потенциальных кривых с полученными из измерений при нормальных температурах. Этот метод, однако, согласно <sup>125</sup> не может считаться однозначным и достаточно оправданным. Еще один способ проверки состоит в сравнении с теоретическим ходом потенциальных кривых, рассчитанных для простейших систем; здесь <sup>126</sup> обнаруживается сильное занижение экспериментальных значений по сравнению с теоретическими для малых расстояний.

Следует указать основные источники возможных экспериментальных ошибок этих измерений. Одним из них является недостаточная определенность величины разрешающей способности аппаратуры.

Недостаточная локализация области рассеяния приводила к тому, что в этих опытах геометрическая апертура не равнялась разрешающей способности и эффективная разрешающая способность определялась сложным расчетом, в котором должны использоваться значения определяемых параметров  $K$  и  $s$  <sup>110</sup>. Именно с попытками преодолеть этот дефект связана новая серия работ <sup>109</sup>, посвященных повторному определению параметров потенциалов.

Очевидно, в основном этим дефектом объясняется различие результатов, полученных для узкого и широкого детекторов. Другим источником погрешности рассматриваемых экспериментов (присущим, правда, многим работам по рассеянию) является неопределенность плотности рассевающих частиц в камере рассеяния. Имеется также некоторая неопределенность состава пучка и ряд других менее существенных дефектов. Все это позволяет считать полученные результаты лишь приближенными, что, разумеется, не снижает их ценности.

Учет этих дефектов и совершенствование экспериментальной техники позволит уточнить имеющиеся и получить весьма интересные новые дан-

ные, в частности о взаимодействии диссоциированных, электронно-возбужденных атомов с атомами и молекулами.

2. Применение ММП к решению некоторых химических задач. Мы рассмотрим совокупность работ, посвященных изучению с помощью ММП процессов химического или фазового превращения. В этих исследованиях ММП может использоваться, во-первых, для практически безынерционного забора пробы, анализируемой затем теми или иными способами, во-вторых, для изучения эффектов неупругого взаимодействия химически-активных атомов и молекул.

Как уже указывалось, основной особенностью МП является отсутствие взаимодействия между его частицами, поэтому выведенный из источника пучок несет информацию о термодинамическом и физико-химическом состоянии вещества в источнике. Если при этом уход частиц из источника не нарушает (а это выполняется практически всегда) состояния в нем, то ясно, что такой зонд будет весьма эффективным средством изучения, например, относительного состава, распределения частиц по энергиям в химически-инертных и активных смесях и т. д. Проблема искажения состава в пучке по отношению к составу в источнике тщательно изучалась с серии работ <sup>127</sup>.

Анализ первых работ с использованием ММП можно найти в <sup>128</sup>; в последние годы возможности таких исследований сильно возросли, и мы рассмотрим конкретно наиболее интересные результаты.

Сведения о молекулярном составе паров над поверхностью твердых и жидких веществ и соединений представляют большой интерес при изучении свойств конденсированной фазы. Можно исследовать как равновесный пар, так и состав пара при испарении с открытой поверхности <sup>129</sup>.

Масс-спектральный анализ состава в ряде случаев не позволяет сделать однозначные заключения о составе паров, т. е. о парциальных давлениях различных компонент при равновесии с конденсированной фазой; неопределенными остаются также величины теплоты испарения. Применяя ММП, путем анализа, основанного на точных измерениях распределения скоростей молекул в пучке, образованном при эфузии из печи с известной температурой <sup>130</sup> <sup>132</sup>, удается преодолеть упомянутые затруднения. При этом, поскольку экспериментально полученное распределение является суперпозицией парциальных распределений, состав удается определить путем подбора таким образом, чтобы теоретически рассчитанное распределение совпадало с экспериментальным. Наряду с определением молекулярного состава в этих опытах удается измерить коэффициенты испарения, энергию диссоциации полимерных образований в парах (например, щелочных металлов) <sup>130</sup>. Аналогичные измерения, правда, с меньшим успехом, проводились в <sup>131</sup>. В настоящее время этот метод анализа находит широкое применение <sup>129</sup>, <sup>132</sup>.

Перспективной возможностью является использование МП в качестве импульсного зонда при изучении кинетики высокотемпературных физико-химических превращений. В этом случае, выводя пучок из области, где газ сильно нагрет (до нескольких тысяч градусов), и анализируя состав пучка, можно непосредственно изучать как равновесный состав, так и кинетику идущих реакций <sup>42</sup>. Выше мы уже рассматривали конструктивные особенности импульсных источников на основе ударной трубы; в комбинации с времязадержкой масс-анализатором (с временным разрешением 10—100 мксек) такое устройство позволяет следить за временным ходом протекающих реакций. Ценность и возможности этой методики трудно переоценить. Используя ее при исследованиях термического распада  $N_2O$ , полимеризации и окисления ацетилена, удалось отождествить промежуточные

продукты реакции и измерить скорости отдельных этапов реакций при высоких температурах<sup>41</sup>.

С помощью подобной методики изучалась термическая ионизация за фронтом ударной волны<sup>43</sup>. Степень ионизации можно было определить по величине тока заряженной компоненты, вытягивавшейся из пучка.

Зная состав высокотемпературного газа или плазмы, с помощью ММП можно изучать энергетическое распределение частиц и, таким образом, судить о температуре исследуемого газа<sup>21, 133</sup>. Методика подобного анализа быстрых потоков нейтральных атомов из области разряда разработана и успешно применялась в работе<sup>134</sup>. По-видимому, подобный метод был бы полезен при его применении в исследованиях с ударными трубами.

Одним из наиболее перспективных применений МП является изучение механизма гомогенных химических реакций, происходящих при столкновении частиц пересекающихся пучков. В настоящее время в этом направлении ведется большая экспериментальная и теоретическая работа и мы рассмотрим некоторые интересные результаты.

При применении МП для изучения механизма химических реакций существует трудность, связанная с тем, что энергия активации большинства реакций обычно значительно превышает средние кинетические энергии пучков тепловых скоростей. Поэтому при постановке эксперимента приходится подбирать реакции с малыми энергиями активации либо как-то повышать относительные кинетические энергии взаимодействующих частиц. До настоящего времени основными объектами являются щелочные и галоидные атомы и их соединения, для которых удается преодолеть активационный барьер и разработать простые детекторы с достаточной чувствительностью.

Первой работой, посвященной изучению химического взаимодействия в пересекающихся пучках, является, по-видимому, работа<sup>135</sup>. Один из основных ее результатов заключается в разработке простого селективного детектора с поверхностной ионизацией, что позволило раздельно регистрировать упруго и неупруго рассеянные частицы. Энергия активации изучавшейся реакции  $K + HBr \rightarrow KBr + H$  рассчитывалась по величине выхода продуктов при различных температурах источника атомов K и оказалась равной  $3,4 \pm 0,12 \text{ ккал/моль}$ . Найдена также величина стерического фактора. Сравнение измеренных угловых распределений продуктов с рассчитанными для различных предположений относительно механизма реакции (образование комплекса) и величины энергии активации позволяет делать суждения относительно оправданности этих предположений. Эта возможность имеет большое принципиальное значение и является стимулом для постановки дальнейших экспериментов.

Попытка непосредственного определения энергии активации той же реакции была предпринята, используя магнитноэнергетический пучок K. в работе<sup>136</sup>. Выход продуктов, наблюдавшийся под углом  $35^\circ$  в лабораторной системе координат, начиная с относительной энергии  $1,4 \text{ ккал/моль}$ , обнаруживал резкое возрастание с ростом относительной начальной кинетической энергии сталкивающихся частиц, достигал максимума при  $3,3 \text{ ккал/моль}$  и далее постепенно спадал. Этот на первый взгляд непонятный результат удалось объяснить влиянием кинематики столкновения<sup>137</sup>. Дело в том, что при анализе подобного рода экспериментов следует учитывать зависимость вероятности реакции, выражаемой через дифференциальное сечение реакции, как от величин векторов начальной и конечной относительной скорости, так и угла между ними. Поэтому, регистрируя эффект реакции под фиксированным углом в лабораторной системе, при изменении абсолютной величины начальной скорости, необходимо учитывать изменение направления вектора относительной начальной скоро-

сти; неучет этого эффекта может привести к появлению обнаруженной фиктивной зависимости от скорости. Расчеты, проведенные в <sup>137</sup>, позволили интерпретировать данные работы <sup>136</sup> с учетом кинематических эффектов. В кинематическом отношении наиболее удобными оказываются системы K — CH<sub>3</sub>J, K — CH<sub>5</sub>J, для которых наряду с сечением реакции удалось установить, что распределение векторов конечной относительной скорости характеризуется резкой анизотропией (преимущественный разлет продуктов вперед в системе центра масс) и что свыше 80% энергии реакции (равной 25 ккал/моль) идет на вращательное и колебательное возбуждение молекул продуктов. Выход реакции (полное число молекул KJ, деленное на полное число рассеянных атомов K) порядка 10<sup>-4</sup>, что соответствует сечению примерно в 10 Å<sup>2</sup>. Энергия активации оказалась пре-небрежимо малой — меньше 0,3 ккал/моль <sup>138</sup>. Аналогичный результат получен и для системы Rb — CH<sub>3</sub>J <sup>139</sup>. Изучение химического взаимодействия монокинетического пучка атомов K с пучком HBr проводилось недавно в <sup>140</sup>. Измерения сечения реакции при различных скоростях пучка K дали для энергетического порога реакции величину 0,4 ккал/моль и обнаружили слабую зависимость этого сечения от скорости до относительных энергий порядка 4,5 ккал/моль. Вероятность реакции оценивалась в связи с прицельным параметром *b* и оказалось, что для *b*, меньших 3,5 Å, 90% столкновений ведут к реакции. Сечение реакции за порогом по оценке составляет 34 Å<sup>2</sup>. Отличие измеренной энергии активации от значения в <sup>136</sup> объясняется авторами более совершенным методом изменения относительных энергий столкновения. Можно указать, что по величине она весьма близка к измеренной для систем K — CH<sub>3</sub>J, K — C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J <sup>138</sup>. Возможность химического взаимодействия системы K — Cl<sub>2</sub> отмечена в работе <sup>141</sup>. В работе <sup>13</sup> обнаружено взаимодействие атомов пучка K при пересечении с пучками HgCl<sub>2</sub>, HgBr, HgJ<sub>2</sub> и SnJ<sub>4</sub>, однако сечений реакции определить не удалось.

Основная информация, получаемая в экспериментах с пересекающимися пучками, заключается в угловом распределении упругого и неупругого рассеянных частиц и зависимости выхода (полного и «дифференциального») продуктов реакции от скорости сталкивающихся партнеров. Эти данные могут быть использованы для выяснения деталей механизма реакции в том случае, если на базе конкретной модели удастся теоретически рассчитать угловую зависимость продуктов и подобрать зависящие от модели параметры таким образом, чтобы получить необходимое совпадение с экспериментальной кривой. Такие расчеты, основанные на законе сохранения импульса и энергии, проводились для реакции K + HBr → KBr + H в скрещенных пучках с максвелловским распределением скоростей при различных предположениях о зависимости сечения реакции от относительной энергии столкновения <sup>142</sup>. Применение монокинетических пучков и использование тяжелых частиц в перпендикулярном пучке сильно упрощает обработку, однако и в этом случае остается трудность, обусловленная некоторой неопределенностью прицельных параметров столкновения и внутреннего возбуждения продуктов реакции. Сложность расшифровки экспериментальных данных, очевидно, никак не снижает ценности этого метода изучения элементарных химических реакций.

Заслуживает внимания предложенная недавно <sup>143</sup> модификация метода пересекающихся пучков. В этом случае пучок химически-активных частиц пропускается через камеру, наполненную способным реагировать газом. В результате «откачивающего действия» молекулярного пучка, проявляющегося в выталкивании молекул газа из камеры,

в ионизатор масс-спектрометра попадают продукты реакции. Используя этот метод <sup>143</sup>, проведено предварительное изучение реакции электронно-возбужденных атомов кислорода (пучок) с двуокисью азота (мишень). Источником атомарного кислорода являлась трубка, в которой происходил высокочастотный безэлектродный разряд.

Рассмотренный метод весьма перспективен, однако для получения надежных количественных данных потребуется дальнейшее совершенствование и устранение присущих ему пока неопределенностей.

Возможности проведенных до настоящего времени экспериментов с пересекающимися пучками серьезно ограничивались используемым способом детектирования (поверхностная ионизация). Применение чувствительных универсальных детекторов в комбинации с масс-анализаторами существенно расширит область углов разлета, где могут наблюдаться продукты, поскольку фон упругого рассеянных частиц сказываться не будет. Большие возможности представляет описанный в <sup>144</sup> ионизационный детектор молекулярного пучка в комбинации с квадрупольным масс-анализатором. Высокая чувствительность и малые габариты делают его очень удобным в подобных экспериментах.

Эффективным может оказаться использование описанных выше методов модуляции и временного селектирования. В последнем случае временная развертка ионного тока продуктов при синхронной регистрации упруго рассеянных частиц позволит определить скорость продуктов реакции. Таким образом, в энергетическом балансе станет известной еще одна величина, а это, естественно, облегчит расшифровку и интерпретацию данных.

Учитывая прогресс техники получения и детектирования пучков, можно полагать, что в ближайшее время произойдет значительное развитие работ этого направления. В заключение следует упомянуть о больших и пока неиспользованных возможностях изучения реакций фотовозбужденных атомов. Реализация этих экспериментов становится возможной в связи с разработкой в последнее время мощных импульсных источников света.

**3. Использование МП при изучении явлений, сопровождающих истечение в вакуум.** Работа описанного выше газодинамического источника дала возможность экспериментального изучения газодинамических и физических процессов, сопровождающих резкое расширение газа в вакуум.

Так, в работе <sup>21</sup> МП, создаваемый газодинамическим источником, использовался для изучения дезактивации внутренних (колебательных и вращательных) степеней свободы молекул при расширении струи в вакуум.

Первые опыты такого рода проводились еще в 1950 г. <sup>145</sup>, однако в работе <sup>21</sup> эффект регистрировался более непосредственным путем при сравнении измеренных скоростей частиц пучка со скоростями, рассчитанными в предположении полной или частичной дезактивации. Установлено, что при малых давлениях напора для тяжелых молекуллярных газов ( $UF_6$ ), в отличие от  $CO_2$ , дезактивация происходит не полностью.

Факт некоторого отличия состава газа в пучке от состава в эффузионном источнике, объясняемый зависимостью вероятности вылета за щель от абсолютной величины тепловой скорости частицы, хорошо известен. Однако, изучая характеристики газодинамического источника, Беккер <sup>146</sup> обнаружил на первый взгляд непонятное резкое возрастание интенсивности получаемого пучка при продувании смесей газов через сопло. Эффект возрастания отчетливо виден на рис. 18, а, где по оси ординат отложено

отношение интенсивностей пучков, формируемых при одинаковом давлении из смеси газов и чистой компоненты соответственно. Этот эффект, эквивалентный, по сути дела, увеличению массового расхода через коллимирующую щель, можно объяснить разделением газовых компонент в сверхзвуковой струе и увеличением относительного содержания компоненты-добавки, иначе говоря, тем, что в результате пространственного разделения, обусловленного в основном различием тепловых скоростей, ядро сверхзвукового потока (из которого и формируется МП) оказывается обогащенным тяжелой, а периферийная его часть — легкой компонентой смеси.

На возможность разделения газовых смесей в сверхзвуковых потоках согласно<sup>147</sup> впервые указал Дирак, идея которого сводилась к тому, что разделяющее действие газовой центрифуги можно осуществить без каких-либо вращающихся деталей в струе, линии тока которой искривлены. Возникающие

при этом силы будут воздействовать на пространственное распределение частиц различной массы так же, как это происходит в центрифуге.

Явление разделения было весьма подробно изучено<sup>146, 148, 149</sup> в связи с попыткой создания промышленной установки для обогащения урана. Оставляя в стороне технические аспекты этих исследований, мы здесь кратко отметим физически интересные результаты.

При изучении эффекта разделения удалось установить влияние геометрических факторов на эффективность разделения, что позволило в определенной степени локализовать область наиболее интенсивного разделения. В близкой но направлению работе<sup>147</sup> удалось установить возможность «обращения» эффекта, т. е. ослабление разделения по мере увеличения давления напора; в этой же работе обнаружена возможность разделения для смесей частиц одинаковой массы, но различных газокинетических сечений — эффект, названный авторами «размерной» диффузией. С целью увеличения эффективности разделительного устройства изучались явления в дополнительно искривленных струях<sup>149</sup>. Явление разделения, помимо обогащения ядра тяжелой компонентой, сопровождается еще одним интересным эффектом — ускорением тяжелой компоненты<sup>150</sup>. На рис. 8 представлены (нормированные к единице) осциллограммы, полученные описанным выше методом времени пролета для пучка из смеси Ar (2%) — H<sub>2</sub> (98%) для различных давлений. Пунктиром показаны осциллограммы — кривые распределения по скоростям для чистых Ar и H<sub>2</sub>. Из рис. 8 видно, что слабый максимум в случае смеси соответствует наиболее вероятной скорости для водорода, а второй — некоторой скорости, значительно перевышающей наиболее вероятную для Ar. Очевидно, он может объясняться лишь появлением в пучке быстрых (ускоренных каким-то образом) атомов Ar. Интересно заметить, что, несмотря на малое содержание Ar в исходной смеси, основная часть развернутого во времени

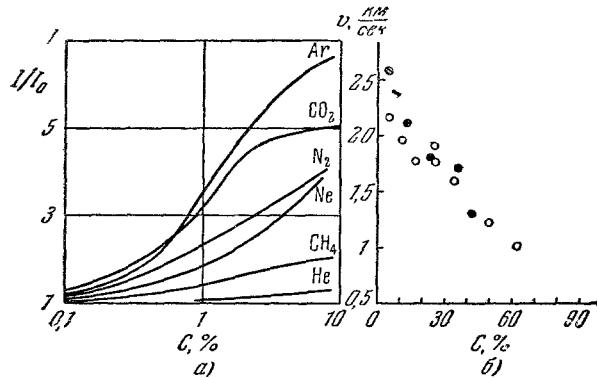


Рис. 18. Возрастание интенсивности при использовании в газодинамическом источнике смеси водорода с другими газами<sup>146</sup> (а) и зависимость наиболее вероятной скорости молекул пучка от начальной концентрации смеси N<sub>2</sub> — H<sub>2</sub> при двух давлениях (б)<sup>133</sup>.

(см. рис. 8) импульса ионного тока соответствует частицам аргона. Аналогичный результат получен автором<sup>133</sup>; на рис. 18, б представлена зависимость наиболее вероятной скорости в пучке от начальной концентрации смеси  $N_2 - H_2$ . Ясно, что ускорение тяжелой компоненты и обеспечивает упомянутое выше увеличение ее расхода через коллимирующую щель. Качественно ускорение может объясняться тем, что частицы тяжелой компоненты «увлекаются» струей, движущейся со средней скоростью массового движения.

Эффект разделения и сопутствующего ему разгона тяжелой компоненты позволяет существенно расширить возможности газодинамического источника МП. Так, автору удалось, используя эти эффекты, получить быстрые (до 2 км/сек) пучки Ar, CO,  $N_2$ ,  $O_2$  и т. д., интенсивность которых примерно на три порядка превышала интенсивность эфузионного источника при аналогичных условиях. Уместно заметить, что скорость около 2 км/сек соответствует, например, в случае Ar средней скорости при температуре порядка  $10^4$  °К, т. е. энергии порядка 1 эв. Применение предварительного подогрева смеси до температур порядка  $2000^\circ$  К может обеспечить получение интенсивных пучков с энергиями 3—5 эв; перспективно использование высокочастотного безэлектродного разряда. Эффект ускорения может с успехом использоваться при изучении химического взаимодействия, поскольку за счет разгона может достигаться энергия, необходимая для преодоления активационного барьера.

Несомненный интерес представляет возможность использования ММП для исследования процесса конденсации<sup>22, 23, 146</sup>. В этом случае предварительно охлажденный (с помощью жидкого гелия или азота) газ подвергается расширению в сопле, являющемся первой ступенью газодинамического источника. Состав формирующегося пучка анализировался по массе, и было установлено присутствие в масс-спектре, наряду с отдельными молекулами, «агрегатов», состоящих из 2—7 молекул<sup>151</sup>. До проведения масс-анализа об этом эффекте «слипания» судили по резкому возрастанию интенсивности пучка и изменениям в распределении скоростей<sup>22, 146</sup>. Измеренная плотность тока для пучка охлажденного водорода превышала  $10^{19}$  мол/см<sup>2</sup> сек, что на два порядка выше максимальной интенсивности для случая истечения при комнатных температурах.

Пучок конденсирующихся частиц характеризуется слабым расширением, что представляет большую ценность с методической стороны, позволяя сохранять высокую плотность тока на больших расстояниях от источника. При использовании смесей конденсирующегося и неконденсирующегося газов (например,  $N_2$  и  $H_2$ ) наблюдалось, как и можно было ожидать, значительное увеличение интенсивности пучка. Так, для смеси 20%  $N_2$  — 80%  $H_2$  интенсивность возрастила в 30 раз по сравнению со случаем чистого азота при том же давлении. Обогащение пучка тяжелыми конденсирующимися частицами приводило к тому, что, например, для исходной смеси 25%  $H_2$  — 75% Не пучок оказывался состоящим на 98,4% из водорода.

Возможность получения интенсивных пучков, содержащих такие «агрегаты», обеспечивает экспериментаторов, работающих в области жидкого состояния, весьма интересным физическим объектом. Большой интерес представляет изучение структуры и энергии связи этих образований. Такие пучки имеют и определенную ценность, как плотные газовые мишени и в связи с проблемой впрыска быстрых частиц в магнитные ловушки, ибо, как показано в<sup>151</sup>, такие комплексы частиц можно ионизовать и ускорять.

4. Изучение взаимодействия молекул с поверхностью твердого тела. Изучение проблемы взаимо-

действия с поверхностью ведется различными методами уже давно. Идеальной постановкой эксперимента здесь можно считать такую, при которой непосредственно регистрируется эффект взаимодействия потока монокинетических частиц с поверхностью, состояние которой хорошо контролируется; ММП позволяет максимально приблизиться к реализации этого.

С использованием ММП в этом случае связано существенное улучшение экспериментальных условий, что в этой задаче иногда является принципиальным, и возможность упростить расшифровку получаемых результатов. Использование в этих задачах МП весьма эффективно с точки зрения регистрации, поскольку во взаимодействии участвуют практически все частицы пучка, поэтому сам полезный сигнал оказывается больше. Уже изучение явления дифракции молекулярных пучков на кристаллических плоскостях отчетливо продемонстрировало большие возможности ММП.

Как в прошлом, так и сейчас большое внимание уделяется исследованию взаимодействия пучков металлических атомов с холодной поверхностью. Здесь удалось установить влияние примесей и чистоты поверхности на эффективность процесса конденсации частиц пучка, закономерности миграции атомов в осадке, структуру осадка. Подробный анализ имеющегося материала можно найти в работах<sup>57, 152-155</sup>.

При движении тел в верхних слоях атмосферы их поверхность подвергается интенсивному воздействию набегающего молекулярного потока. Этим воздействием определяется торможение и нагрев летательных аппаратов.

К числу явлений, которые представляют интерес в связи с этим и могут с успехом исследоваться с помощью ММП, относятся, в частности: 1) отражение, рассеяние и адсорбция налетающих частиц, 2) энергообмен между потоком налетающих частиц и поверхностью тела, 3) дезактивация возбужденных частиц при столкновении, поверхностная рекомбинация атомов в молекулы, ионизованных частиц в нейтральные и характер перераспределения связанный с этим энергии, 4) обратная задача возбуждения внутренних степеней свободы при столкновении, поверхностная диссоциация и ионизация.

Первыми работами по изучению отражения МП от поверхности являются упоминавшиеся уже работы Штерна. В дальнейшем был проведен ряд исследований, обнаруживших возможность «зеркального» (дифракционного) отражения от плоскости скола кристалла LiF только для очень небольшого числа газов (исключительно легкие). Возросший интерес к этому явлению, вызванный успехами высотных полетов, привел в последние годы к возобновлению интенсивной разработки этой проблемы. Количественно характеризовать отражение принято с помощью двух величин — коэффициентов диффузности ( $f$ ) и зеркальности ( $1-f$ ) — в соответствии с качественным представлением о возможности деления частиц на отраженные диффузно и зеркально (без потери скорости). Используя эти коэффициенты (а также коэффициент аккомодации  $\alpha$ ), удается найти аэродинамические характеристики тел, практически любой формы, и в свою очередь осуществить оптимальный ее выбор.

Однако простая качественная модель взаимодействия молекул с поверхностью, возникшая первоначально лишь как рабочая гипотеза, безусловно, требует проверки и подтверждения. С этой целью в работе<sup>154</sup> вновь исследовалось отражение пучков He и Ar от плоскости скола кристалла LiF. Полученные результаты для He полностью совпадают с результатами Штерна, причем обнаружены некоторые новые детали. Однако в случае Ar установлено полное отсутствие следов дифракции и невозможность построения диаграммы рассеяния путем суперпозиции потоков диффузно

и зеркально отраженных частиц. Эти результаты, таким образом, не подтверждают гипотезы диффузно-зеркального отражения.

Проверке указанной гипотезы посвящены и работы <sup>62, 155-157</sup>, в последних, в частности, определялись численные значения коэффициентов передачи импульса, являющихся более адекватными макроскопическими характеристиками взаимодействия. Эти коэффициенты определяются следующим образом:

$$\sigma_{n, k} = \frac{\Pi_n - \Pi_{opt}}{\Pi_n - \Pi_{cr}},$$

где  $\Pi_n$  и  $\Pi_{opt}$  — импульс, касательный ( $k$ ) или нормальный ( $n$ ), приносимый падающими и уносимый отраженными молекулами. Экспериментальное измерение углового распределения отраженных от поверхности молекул пучка позволяет найти численные значения  $\sigma_n$  и  $\sigma_k$ . Полученные результаты указывают на возможность отклонений  $\sigma_n$  и  $\sigma_k$  от значений, соответствующих идеализированной схеме и неоднозначность деления частиц на диффузно и зеркально отраженные. Имеются основания полагать, что численные значения этих коэффициентов могут зависеть от абсолютной величины скорости падающих частиц; поэтому для получения данных, применимых к аэродинамическим задачам, следует эксперименты такого рода проводить с пучками, скорости которых максимально близки к реальным. Достижение этого возможно, например, с помощью предложенного в <sup>29</sup> источника быстрых пучков. Интересные наблюдения закономерностей отражения пучка молекулярного водорода от поверхности вольфрама сделаны в работе <sup>159</sup>. Здесь удалось обнаружить интересный и, по-видимому, важный с точки зрения практического приложения факт резкого изменения характера отражения при изменении температуры поверхности. Оказывается, при повышении температуры отражающей поверхности до  $2200^{\circ}\text{C}$  полностью диффузное распределение отраженного потока трансформируется в распределение, имеющее отчетливо выраженную направленность,— преимущественное направление ухода отраженных частиц. Это явление имело место при более низких температурах ( $500-800^{\circ}\text{C}$ ) и для других материалов. Аналогичные эффекты наблюдались и автором <sup>157</sup>. Таким образом, предварительным выводом из рассмотренных результатов может являться неприменимость схемы диффузно-зеркального отражения. Кроме того, проведенные исследования отчетливо показали необходимость резкого улучшения вакуумных условий эксперимента.

Энергообмен частиц с поверхностью принято характеризовать величиной (коэффициентом аккомодации), являющейся мерой подстройки средней энергии отраженных частиц к значению, соответствующему температуре поверхности. Математическое выражение этого коэффициента зависит, очевидно, от того, рассматривается ли газ подвижным или неподвижным, однако численное значение, определяемое количеством энергии, теряемой в среднем отдельной частицей при столкновении, заключено между единицей (полная подстройка) и нулем (отсутствие энергообмена). Измерению этого коэффициента посвящено очень много работ и практически все они выполнены так называемым методом «нагретой» нити <sup>160</sup>. Подробный анализ этого метода и полученных данных содержится в <sup>160 162</sup>.

Однако этому методу присущ ряд недостатков <sup>163</sup>, которые удается преодолеть при использовании ММП.

В этом случае возможны два метода измерения. Во-первых, с помощью механического селектора можно изучить распределение отраженных от поверхности частиц по скоростям <sup>164</sup> и, зная скорости падающих частиц, вычислить коэффициент аккомодации. Этот метод с использова-

нием пучка  $\text{Na}$  позволил установить в диапазоне температур 500—2000° К факт полной аккомодации на металлических поверхностях ( $\text{Cu}, \text{Al}, \text{W}, \text{MgO}$ ) и неполную аккомодацию атомов на кристаллической поверхности  $\text{LiF}$  ( $\alpha = 0,7 \pm 0,1$ ).

В другом варианте использования ММП<sup>163</sup> монокинетический пучок известной скорости направляется на поверхность и по времени пролета определяется средняя скорость отраженных частиц. В таком варианте имеется возможность непосредственно измерять и времена пребывания молекул на поверхности, если они окажутся сравнимы с временем пролета частиц от поверхности до приемника<sup>47</sup>.

Проведенные автором измерения показали, что для пучков  $\text{N}_2, \text{CO}_2, \text{Ar}$  с энергией  $\sim 1,0 \text{ эв}$  на металлических поверхностях ( $\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ta}$ ) имеет место захват и измеренные времена жизни захваченных частиц на поверхности составляют десятки (10—30) мксек.

Помимо очевидного прикладного значения изучение энергообмена молекул с твердым телом представляет самостоятельный интерес с точки зрения проверки теоретических представлений об этом явлении.

Проводившийся в основном до 40-х годов и резюмированный в обзорной статье Френкеля<sup>165</sup> теоретический анализ этого явления приводит к двум крайним случаям: один эквивалентный упругому столкновению налетающего атома с отдельным атомом поверхности, а другой — ударному возбуждению осциллятора, аппроксимирующему нормальные колебания кристаллической решетки. Имеющиеся экспериментальные данные плохо согласуются со второй возможностью, упругая же схема хорошо оправдывается только при весьма больших относительных энергиях столкновения. Поэтому требуется усовершенствование методов теоретического описания явления, и основные направления этого усовершенствования намечены в упоминавшейся работе Френкеля. В частности, одна из возможностей связана с рассмотрением эффекта столкновения атома или молекулы с линейной (или объемной) цепочкой упругого (или иначе) связанных атомов — более адекватной моделью твердого тела. Результаты такого расчета могут дать как энергетический порог для захвата налетающей частицы, так и зависимость энергии отраженной частицы от начальной энергии. Попытка аналитического решения такой задачи сделана в работе<sup>166—167</sup>.

Экспериментальное изучение взаимодействия химически-активных атомов ( $\text{H}, \text{O}$ ) с поверхностью твердого тела проводилось с использованием модулированного пучка в работах<sup>168—62</sup>. В этих исследованиях отраженные от поверхности частицы анализировались по массе, что при известных сечениях ионизации позволило получить количественные оценки доли рекомбинирующих на поверхности частиц. Кроме того, удалось оценить верхнюю границу доли энергии диссоциации уносимой рекомбинирующими на поверхности частицами. В частности, для атомарного водорода согласно<sup>62</sup> уносится лишь 3% энергии, выделяющейся при рекомбинации, а 97% передается поверхности. В работе<sup>168</sup> изучалась температурная зависимость (в области 4—100° К) вероятности рекомбинации атомарного водорода на поверхности меди. Обнаружено резкое возрастание вероятности отражения атомарных водорода и дейтерия при температурах около 4 и 6,5° К соответственно, с последующим крутым спадом при уменьшении температуры. Интерпретация этих измерений затруднена, однако, помимо прочих факторов, еще и тем, что за счет конденсации остаточных газов эффективность поверхности качественно изменяется с изменением температуры. Постепенное снижение температуры сопровождается образованием на исследованной поверхности меди последовательных слоев льда, замороженных азота, кислорода, молекулярного водорода. Изучалась также

конденсация на поверхности пучков молекулярных газов  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O^{168}$ . С использованием ММП связаны замеченные возможности изучения неупругих процессов при столкновении с поверхностью.

В настоящее время большой интерес представляет, например, изучение дезактивации электронно-возбужденных частиц на стенке. Экспериментальное изучение этого явления может быть осуществлено при использовании пучков, формируемых из газа, прошедшего через область высокочастотного безэлектродного разряда. В этом случае, снимая кривые ионизации для прямого и отраженного от поверхности пучков, можно получить необходимую информацию.

Широко изучаемым с помощью ММП неупругим процессом на поверхности является поверхностная ионизация, рассмотрение которой проведено в работах <sup>170, 171</sup>.

В рассматриваемой здесь проблеме изучение процесса адсорбционного взаимодействия молекул с поверхностью занимает значительное место. Однако прогресс в этой области в сильной степени ограничивается несовершенством традиционных методов. ММП вооружает экспериментатора мощным средством исследования этой задачи, обеспечивая принципиальную возможность работы при предельном вакууме, т. е. на предельно чистых поверхностях. Большой интерес в этом отношении представляют результаты работы <sup>169</sup>, посвященной разработке конструкции и созданию прибора, позволяющего с помощью МП осуществить изучение эффектов адсорбционного взаимодействия в вакууме порядка  $10^{-10} \text{ мм рт. ст.}$

В последние годы происходит интенсивное развитие как техники метода молекулярного пучка, так и возможностей его успешного применения. Достижения в области техники и результаты применения метода говорят о перспективности и безусловной необходимости включения этого метода в арсенал экспериментальных средств решения задач молекулярной физики.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Рамзей, Молекулярные пучки, М., ИЛ, 1960.
2. И. Эстерман, УФН 32, 89 (1947).
3. Р. Ф. Смит, Молекулярные пучки, М., Физматгиз, 1959.
4. J. G. King, J. R. Zacharias, в сб. Advances in Electronics, vol. 8, Acad. Press, N. Y., 1957.
5. Ch. Schlierer, Fortschr. Phys. 5, 378 (1957).
6. L. Dupouyer, Compt. rend. 152, 594 (1911).
7. I. Esterman в сб. Recent Research in Molecular Beams, Acad. Press, N. Y., 1959, стр. 1.
8. H. G. Nöller, G. W. Oetjen, R. Jaekel, Zs. Naturforsch. 4a, 101 (1949).
9. М. И. Корсунский, С. А. Векшинский, ЖЭТФ 15, 593 (1945).
10. A. Minten, O. Osberghaus, Zs. Phys. 150, 74 (1958).
11. G. R. Hanes, J. Appl. Phys. 31, 2171 (1960).
12. Н. Г. Басов, ПТЭ, № 1, 71 (1957).
13. E. Gersing, E. Hundhausen, H. Pauly, Zs. Phys. 171 349 (1963).
14. J. A. Giordaini, T. C. Wang, J. Appl. Phys. 31, 463 (1960).
15. G. Becker, Zs. Phys. 162, 290 (1961).
16. B. C. Троицкий, ЖТФ 32, 488 (1962); 33, 494 (1963).
17. A. Kantrowitz, J. Grey, Rev. Sci. Instr. 22, 333 (1951).
18. E. W. Becker, K. Bier, Zs. Naturforsch. 9a, 975 (1954).
19. Ю. Н. Беляев, В. Б. Леонас, Вест. МГУ, № 5, 34 (1963).
20. H. M. Parker, R. N. Zapata, J. H. Bodine, в сб. Rarefied Gas Dynamics, Pergamon Press, N. Y., 1960, стр. 69, или Rarefied Gas Dynamics, Acad. Press, N. Y.—London, 1961, стр. 67.
21. O. Hagen, W. Henkes, Zs. Naturforsch. 15a, 851 (1960).
22. E. W. Becker, R. Klingelhoefer, P. Lohse, Zs. Naturforsch. 15a, 644 (1960).

23. E. W. Becker, R. Klingelhoefer, P. Lohse, Zs. Naturforsch. **17a**, 432 (1962).
24. J. Amduur, H. Pearlman, J. Chem. Phys. **9**, 503 (1941); J. Amduur, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **76**, 401 (1948).
25. Д. Л. Симоненко, ЖЭТФ **20**, 385 (1950).
26. N. G. Utterback, G. H. Miller, Rec. Sci. Instr. **32**, 1011 (1961).
27. Г. В. Спивак, М. Б. Пытева, Е. М. Дубинина, Доклад на II Всесоюзной конференции по физике атомных столкновений (Ужгород, 1962).
28. Я. М. Фогель, Л. И. Крупеник, В. А. Анкудинов, ЖТФ **26**, 1208 (1956).
29. F. M. Devienne, J. Souquet, в сб. Rarefied Gas Dynamics, Acad. Press, N. Y.—Lnd., 1961, стр. 83.
30. G. K. Wehner, Phys. Rev. **114**, 1270 (1959); J. Appl. Phys. **31**, 2305 (1960).
31. В. Е. Юрасова, Н. В. Плещивцев, И. В. Орфапов, ЖТФ **37**, 966 (1959); ЖТФ **37**, 689 (1960).
32. K. Kopitzky, H. E. Stier, Zs. Naturforsch. **16a** 1257 (1961).
33. M. W. Thompson, Brit. J. Appl. Phys. **13**, 194 (1962).
34. M. W. Thompson, Phil. Mag. **4** (37), 139 (1959).
35. P. B. Moopan, Brit. J. Appl. Phys. **4**, 97 (1953); Nature **167**, 478 (1951); Disc. Farad. Soc. **17**, 54 (1954).
36. D. T. F. Margrile, H. Levinstein, Phys. Rev. **79**, 223 (1950).
37. Электроника (русский перевод) **33**, 6 (1961).
38. Л. А. Арцимович, С. Ю. Лукьянов, И. М. Подгорный, С. А. Чуватин, ЖЭТФ **33**, 3 (1957).
39. W. G. Chase, H. K. Moore, Wire Explosion, Plenum Press, N. Y., 1959 (см. перевод: Взрывающиеся проволочки, М., ИЛ, 1963).
40. C. E. Traanor, G. T. Skinner, Planet—Space Sci. **3**, 253 (1961); Phys. Fluids **4**, 1172 (1961).
41. I. N. Bradley, G. B. Kistiakowsky, J. Chem. Phys. **35**, 256, 264 (1961).
42. G. B. Kistiakowsky, P. W. Kydd, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4825 (1957).
43. B. Sturtevant, Phys. Fluids **4**, 1064 (1961).
44. P. Gloersen et al., ARS Journ. **31**, 1158 (1961).
45. Дж. Р. Пирс, Теория и расчет электронных пучков, М., Изд-во «Сов. радио», 1956.
46. Ф. Бернгард, ПТЭ, № 1, 15 (1956).
47. В. Б. Леонас, ПТЭ, № 3, 127 (1962).
48. R. Weiss, Rev. Sci. Instr. **32**, 397 (1961).
49. W. E. Quinn et al., Rev. Sci. Instr. **29**, 935 (1958).
50. H. Friedman, Zs. Phys. **156**, 598 (1959).
51. Б. А. Бойко, ПТЭ, № 5, 126 (1961).
52. O. Haase, Zs. Naturforsch. **12a**, 941 (1957).
53. А. И. Акишин и др. Доклад на II Всесоюзной конференции по физике атомных столкновений (Ужгород, 1962).
54. W. L. Fite, R. T. Braeckman, Phys. Rev. **112**, 1141 (1958).
55. А. И. Наумов, ПТЭ, № 5, 143 (1962).
56. E. W. Becker, O. Stehl, Zs. angew. Phys. **4**, 20 (1952).
57. S. Wexler, Revs. Mod. Phys. **30**, 402 (1958).
58. M. Keown, Rev. Sci. Instr. **32**, 133 (1961).
59. А. И. Акишин, В. С. Зазулин, ПТЭ, № 1, 152 (1963).
60. D. W. Bassett, A. I. B. Robertson, Brit. J. Appl. Phys. **10**, 534 (1959).
61. G. L. Maslach, в сб. Advances in Vacuum Science and Technology, vol. 2, Pergamon Press, 1960, стр. 809.
62. G. S. Hollister, R. T. Braeckman, W. L. Fite, Planet—Space Sci. **3**, 162, (1961).
63. L. Marton, S. R. Mielczarek, D. C. Schubert, в сб. Rarefied Gas Dynamics, Acad. Press, N. Y., 1961, стр. 61.
64. L. Marton, S. R. Mielczarek, D. C. Schubert, J. Appl. Phys. **33**, 1613 (1962).
65. В. Б. Леонас, В. К. Рубцов, ПТЭ, № 2, 115 (1960).
66. P. M. Marcus, L. H. McFee, в сб. Recent Research in Molecular Beams, Acad. Press., N. Y., 1959, стр. 43.
67. H. U. Hostettler, R. B. Bernstein, Rev. Sci. Instr. **31**, 872 (1960).
68. S. M. Trujillo, P. K. Roll, E. W. Rothe, Rev. Sci. Instr. **33**, 841 (1962).
69. K. Berkling, Ch. Schlierer, P. Toschek, Zs. Phys. **168**, 81 (1962).
70. М. А. Платков, С. В. Илларионов, ПТЭ, № 2, 133 (1962).
71. E. W. Becker, W. Henkes, Zs. Phys. **146**, 320 (1956).
72. Дж. Гиршфельдер, Молекулярная теория жидкостей и газов, М., ИЛ, 1961.

73. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика, М., Физматгиз, 1958.
74. Е. Н. Кеннеди, Kinetic Theory of Gases, N. Y., 1938.
75. Н. Ф. Мотт, Г. Мэсси, Теория атомных столкновений, М., ИЛ, 1951.
76. Д. Бом, Квантовая механика, М., Физматгиз, 1961.
77. Т. Кичара, Proc. Phys. Math. Soc. Japan 25, 73 (1943).
78. Е. А. Масон, J. Chem. Phys. 26, 667 (1957).
79. Р. С. Бернштейн, J. Chem. Phys. 33, 795 (1960); 34, 361 (1961).
80. К. У. Форд, J. A. Wheeler, Ann. Phys. 7, 259, 287 (1959).
81. К. Берклинг и др., Zs. Phys. 166, 406 (1962).
82. Н. Паули, Zs. Phys. 157, 54 (1959); Zs. angew. Phys. 9, 600 (1957).
83. Л. А. Сена, Столкновения электронов и ионов с атомами газа, Л.—М., Гостехиздат, 1948.
84. Н. Паули, Fortschr. Phys. 9, 613 (1961).
85. Г. Мэсси, Е. Бархоп, Электронные и ионные столкновения, М., ИЛ, 1958.
86. Н. В. Федоренко, УФН 68, 481 (1959).
87. Я. М. Фогель, УФН 71, 243 (1960).
88. С. Розин, J. J. Раби, Phys. Rev. 48, 373 (1935).
89. Р. Розенберг, Phys. Rev. 55, 1267 (1939); 57, 561 (1940).
90. В. Н. Майс, Phys. Rev. 45, 773 (1934).
91. Р. С. Schoonmaker, J. Phys. Chem. 65, 892 (1961).
92. Е. В. Rothe, R. S. Bernstein, J. Chem. Phys. 31, 1619 (1959).
93. I. Estermann, S. N. Foneg, O. Stern, Phys. Rev. 71, 250 (1947).
94. Р. Toschek, Zs. Naturforsch. 17a, 356 (1962).
95. Е. В. Rothe et al., Phys. Rev. 126, 598 (1962).
96. Н. Паули, Zs. Naturforsch. 15a, 277 (1960).
97. H. Schumacher, R. B. Bernstein, E. W. Rothe, J. Chem. Phys. 33, 584 (1960).
98. Р. Н. Kydd, J. Chem. Phys. 37, 931 (1962).
99. H. Harrison, J. Chem. Phys. 37, 4165 (1962).
100. H. U. Hostettler, R. B. Bernstein, Phys. Rev. Letts. 5, 318 (1960).
101. Р. К. Рол, Е. В. Rothe, Phys. Rev. Letts. 9, 494 (1962); Phys. Rev. 128, 659 (1962).
102. О. Б. Фирсов, ЖЭТФ 24, 279 (1953).
103. E. Gersing, R. Jaekel, H. Pauly, Zs. Naturforsch. 14a, 1083 (1959).
104. D. Beck, J. Chem. Phys. 37, 2884 (1962).
105. F. A. Morse, R. B. Bernstein, H. U. Hostettler, J. Chem. Phys. 36, 1947 (1962).
106. F. A. Morse, R. B. Bernstein, J. Chem. Phys. 37, 2019 (1962).
107. К. Берклинг, Ch. Schlierer, P. Toschek, Z. Phys. 168, 81 (1962).
108. Поляризация нуклонов, М., Госатомиздат, 1962.
109. J. Amduur, R. B. Bertrand, J. Chem. Phys. 36, 1078 (1962).
110. J. Amduur, J. Chem. Phys. 17, 844 (1949).
111. J. Amduur, A. L. Harkness, J. Chem. Phys. 22, 664 (1954).
112. J. Amduur, J. E. Jordan, S. O. Colgate, J. Chem. Phys. 34, 1525 (1961).
113. J. Amduur, E. A. Mason, J. Chem. Phys. 23, 415 (1955).
114. J. Amduur, D. E. Davenport, M. C. Kells, J. Chem. Phys. 18, 525 (1950).
115. J. Amduur, E. A. Mason, J. Chem. Phys. 22, 670 (1954).
116. J. Amduur, E. A. Mason, J. Chem. Phys. 23, 2268 (1955).
117. J. Amduur, E. A. Mason, J. Chem. Phys. 25, 624 (1956).
118. J. Amduur, E. A. Mason, A. L. Harkness, J. Chem. Phys. 22, 1071 (1954).
119. J. Amduur, E. A. Mason, J. Chem. Phys. 25, 632 (1956).
120. J. Amduur, E. A. Mason, J. Chem. Phys. 25, 630 (1956).
121. J. Amduur, M. C. Kells, D. E. Davenport, J. Chem. Phys. 18, 1676 (1950).
122. J. Amduur, E. A. Mason, J. E. Jordan, J. Chem. Phys. 27, 527 (1957).
123. J. Amduur, M. S. Longmire, J. Chem. Phys. 35, 895 (1961).
124. H. W. Berry, Phys. Rev. 75, 913 (1949); 99, 553 (1955).
125. J. Amduur, Planet—Space Sci. 4, 228 (1961).
126. R. A. Buckingham, Planet—Space Sci. 4, 205 (1961).
127. C. W. Nutt et al., Trans. Farad. Soc. 55, 1500, 1516 (1959); 58, 1363 (1962).
128. Sh. Datz, E. H. Taylor, в сб. Recent Research in Molecular Beams, Acad. Press, N. Y., 1959, стр. 157.
129. Г. Ф. Воронин, Вестн. МГУ, сер. хим., № 5, 27 (1962).
130. R. C. Miller, R. Kush, J. Chem. Phys. 25, 860 (1956).
131. V. S. Rao, R. C. Schoonmaker, J. Chem. Phys. 33, 1718 (1960).
132. Г. Ф. Воронин, А. М. Евсеев, С. П. Алексин, ПТЭ, № 2, 141 (1962).
133. В. Б. Леонас, Труды ОГУ им. Мечникова, сер. физ. 152 (8), 102 (1962).
134. В. Б. Афросимов, И. П. Гладковский и др., ЖТФ 30, 1457, 1459 (1960).
135. E. H. Taylor, Sh. Datz, J. Chem. Phys. 23, 1711 (1955).

136. E. F. Greene, R. W. Roberts, J. Ross, J. Chem. Phys. **32**, 940 (1960).  
 137. D. R. Herschbach, J. Chem. Phys. **33**, 1870 (1960).  
 138. D. R. Herschbach, C. H. Kwei, J. A. Norris, J. Chem. Phys. **34**, 1842 (1961).  
 139. D. R. Herschbach, I. L. Kinsey, Bull. Amer. Phys. Soc. **6**, 152 (1961).  
 140. D. Beck, E. F. Greene, J. Ross, J. Chem. Phys. **37**, 2895 (1962).  
 141. H. Giennapp, Zs. Naturforsch. **14a**, 1084 (1959).  
 142. Sh. Datz, D. R. Herschbach, E. H. Taylor, J. Chem. Phys. **35**, 1549 (1961).  
 143. C. W. Nutt, A. J. Biddlestone, Trans. Farad. Soc. **58**, 1376 (1962).  
 144. H. G. Benewitz, R. Wedemeyer, Zs. Phys. **172**, 1 (1963).  
 145. A. Kantrowitz, J. Chem. Phys. **14**, 150 (1946).  
 146. E. W. Becker, Zs. Naturforsch. **10a**, 565 (1955).  
 147. S. A. Stern, P. C. Watermann, J. Chem. Phys. **33**, 805 (1960).  
 148. E. W. Becker, R. Schutte, Zs. Naturforsch. **15a**, 336 (1960).  
 149. E. W. Becker, W. Beyrich и др., Zs. Naturforsch. **12a**, 609 (1957).  
 150. E. W. Becker, K. Bier, W. Henkes, Zs. Phys. **146**, 333 (1956).  
 151. W. Henkes, Zs. Naturforsch. **16a**, 842 (1961); **17a**, 786 (1962).  
 152. G. W. Sears, J. W. Cahill, J. Chem. Phys. **33**, 494 (1960).  
 153. R. A. Rapp, J. P. Hirth, G. M. Pound, J. Chem. Phys. **34**, 184 (1961).  
 154. J. C. Crews, J. Chem. Phys. **37**, 2004 (1962).  
 155. F. C. Huribut, J. Appl. Phys. **28**, 844 (1957).  
 156. F. C. Huribut, в сб. Recent Research in Molecular Beams, N. Y., 1959, стр. 145.  
 157. Б. Еонас, Геомагнетизм и аэрономия 2, 180 (1962); ПМТФ, № 6, 39 (1962).  
 158. R. E. Stickney, Phys. Fluids **5**, 1617 (1962).  
 159. J. N. Smith, W. L. Fite, J. Chem. Phys. **37**, 898 (1962).  
 160. M. Knudsen, Ann. Phys. **34**, 593 (1911).  
 161. I. D. Hartnett, в сб. Rarefied Gas Dynamics, Acad. Press., N. Y., 1961, стр. 1.  
 162. H. Y. Wachman, ARS Journal **32**, 2 (1962).  
 163. Б. Еонас, в сб. «Тепло- и массоперенос», М.—Л., Госэнергоиздат, 1963, стр. 540.  
 164. P. M. Marcus, L. H. McFee, Rev. Sci. Instr. **31**, 1013 (1960).  
 165. Я. И. Френкель, УФН **20**, 84 (1938).  
 166. R. W. Zwanzig, J. Chem. Phys. **32**, 1173 (1960).  
 167. B. O. Goodman, Phys. Chem. Solids **23**, 1323 (1962).  
 168. P. S. Hollister, R. T. Brackmann, W. L. Fite, J. Chem. Phys. **34**, 1872 (1961).  
 169. Я. П. Зингерман, В. А. Морозовский, ФТТ **4**, 1833 (1962).  
 170. Э. Я. Заидберг, Н. И. Ионов, УФН **67**, 581 (1959).  
 171. У. А. Арифов, Взаимодействие атомных частиц с поверхностью металла, Ташкент, АН Узб. ССР, 1961.  
 172. O. F. Hagen, Zs. angew. Phys. **9**, 183 (1963).  
 173. A. E. Grosser, R. P. Iczkowski, I. L. Margrave, Rev. Sci. Instr. **34**, 116 (1963).  
 174. Sh. Datz, E. H. Taylor, J. Chem. Phys. **39**, 1896 (1963).  
 175. Г. Д. Панцирев и др., ПТЭ, № 3, 118 (1963).

