

539.121.7-539.125.5

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕЙТРОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ****Г. К. Иванов, Ю. С. Саясов****ВВЕДЕНИЕ**

Большинство экспериментальных работ, посвященных исследованию взаимодействия нейтронов с ядрами, входящими в состав молекул, относится к области сравнительно небольших энергий  $E_n$  нейтронов, меньших примерно одного эв (в дальнейшем такие нейтроны называются медленными). Это объясняется в первую очередь сравнительной простотой получения пучков медленных (т. е. тепловых) моноэнергетических нейтронов, а также легкостью регистрации рассеянных нейтронов, имеющих небольшие скорости (например, по методу времени пролета). Именно поэтому и в большинстве теоретических работ ограничиваются тепловыми энергиями нейтронов. Между тем область больших энергий нейтронов, примерно с одного эв и выше (такие нейтроны мы в дальнейшем называем быстрыми), по существу представляет не меньший интерес, чем область медленных нейтронов, по следующим причинам: 1) анализ молекулярных свойств по спектрам рассеянных быстрых нейтронов оказывается гораздо более простым и поэтому позволяет выяснить многие тонкие особенности строения молекул, которые практически невозможно расшифровать по спектрам медленных нейтронов. Отметим, что на этих соображениях была основана выдвинутая В. И. Гольданским еще в 1956 г.<sup>1</sup> идея метода молекулярной нейтроноскопии, т. е. исследования свойств молекул по спектрам быстрых рассеянных нейтронов; 2) при рассеянии молекулами быстрых нейтронов, имеющих энергию порядка энергий химической связи, возможны многообразные химические превращения, изучение которых представляет самостоятельный интерес для радиационной химии и биологии.

Систематическое изложение теории рассеяния молекулами быстрых нейтронов, основанное главным образом на работах авторов<sup>2-9</sup>, и является основной целью настоящего обзора.

При этом мы ограничиваемся рассмотрением только того круга вопросов, который связан с исследованием спектров нейтронов, рассеянных молекулами, и не затрагивает явлений химических превращений под действием нейтронов (теория которых дана в нашей работе<sup>9</sup>), требующих для своего экспериментального изучения привлечения методов радиационной химии.

Ввиду того, что для многих ядер амплитуды рассеяния быстрых нейтронов существенно зависят от энергии (в частности, резонансным образом), теория излагается с самого начала для общего случая переменных амплитуд нейтронно-ядерного рассеяния.

В обзоре излагается также теория рассеяния молекулами медленных нейтронов в той мере, в которой она может быть сформулирована на основе

классического описания вращения молекулы, позволяющего использовать метод тензора масс и заменить в формулах для сечений рассеяния нейтронов интегрирование по вращательным переменным усреднением по ориентации молекул (глава II). Изложение этой широко применяемой экспериментаторами теории, не получившей достаточного отражения в обзорной литературе, ведется главным образом на основе работы<sup>10</sup>. Вместе с тем используемое в<sup>10</sup> приближение эффективной массы подвергается критическому обсуждению, показывается, что в ряде случаев оно приводит к существенным ошибкам, и излагается процедура расчета сечений рассеяния путем строгого усреднения по ориентациям молекул.

Более полно содержание обзора выясняется на основании излагаемой ниже классификации процессов рассеяния нейтронов химически связанными ядрами в зависимости от характера нейтронно-ядерного взаимодействия и энергии нейтронов.

Нейтронно-ядерное взаимодействие можно охарактеризовать эффективным временем столкновений нейтронов с ядром. Если рассеяние нейтрона является потенциальным, то эффективное время рассеяния есть  $A/v$  ( $A$  — амплитуда потенциального нейтронно-ядерного рассеяния,  $v$  — скорость нейтрона). Тот факт, что эта величина гораздо меньше периода колебаний атомов в молекуле  $1/\omega = \hbar/\Delta E_R$  ( $\Delta E_R$  — разность между колебательными уровнями в молекуле), как известно, является основным условием применимости метода псевдопотенциала Ферми<sup>23</sup>. Этот метод позволяет формально вычислить сечение рассеяния нейтронов химически связанными ядрами с помощью матричных элементов борновского типа, несмотря на то, что нейтронно-ядерное взаимодействие не является слабым. Метод псевдопотенциала в обычной формулировке становится, однако, неприменимым в случае переменных, в частности резонансных, амплитуд нейтронно-ядерного рассеяния  $F(E_n)$ . Тем не менее, если эта зависимость является достаточно плавной или резонанс достаточно широким, так что время эффективного взаимодействия нейтрон — ядро  $\hbar d \ln F/dE_n \approx \hbar/\Gamma$  ( $\Gamma$  — ширина резонанса) мало по сравнению с периодом молекулярных колебаний  $1/\omega$  \*):

$$\frac{\hbar}{\Gamma} \ll \frac{1}{\omega}, \quad (1)$$

то рассеяние нейтронов химически связанными ядрами можно рассматривать с помощью импульсного приближения, позволяющего представить сечение процесса в сравнительно простой форме, являющейся некоторым обобщением приближения псевдопотенциала Ферми. Отметим, что в случае (1) при выполнении дополнительного условия  $\sqrt{E_m \Delta E_R}/\Gamma \gg 1$  учет энергетической зависимости  $F(E_n)$  является существенным, несмотря на большую ширину резонанса, и приводит к возникновению качественно новых явлений типа доплер-эффекта, связанного с внутримолекулярным движением ядер. (Величина  $E_m = 4mt_\nu E_n/(m_\nu + t)^2$  имеет смысл максимальной энергии, передаваемой нейтроном покоящемуся ядру;  $t$  — масса нейтрона,  $m_\nu$  — масса ядра.) Наряду с временем эффективного взаимодействия нейтрон — ядро существенной характеристикой взаимодействия нейтрона с химически связанным ядром является эффективное время передачи энергии от нейтрона к ядру моле-

\* ) Это условие в подавляющем большинстве случаев выполняется, так как обычно ширины резонансов превышают 0,1 эв, а разности колебательных уровней, отвечающих достаточно тяжелым ядрам, для которых только и возможны резонансные явления, не превышают сотых долей эв.

кулы с массой  $m_v$ , которое на основании соотношения неопределенности для энергии равно по порядку величины  $\hbar/R$  (где  $R = (\hbar k)^2/2m_v$  — энергия отдачи, а  $\hbar k = \hbar(k - k')$  — переданный ядру импульс, т. е.

$$R = \frac{\hbar^2}{2m_v}(k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \vartheta),$$

$\hbar k$ ,  $\hbar k'$  — импульсы нейтрона до и после рассеяния,  $\vartheta$  — угол рассеяния нейтрона в лабораторной системе координат). С другой стороны, имеет смысл ввести различные времена изменения состояния молекулы: время изменения ориентации молекулы  $\hbar/\Delta E_B$  ( $\Delta E_B$  — разность между вращательными уровнями молекулы) и время существенного изменения расстояния между ядрами  $\hbar/\Delta E_R$ . В области малых (дотепловых) энергий нейтронов время  $\hbar/R$  передачи энергии  $R$  ядру сравнимо или меньше времени изменения ориентации молекулы  $\hbar/\Delta E_B^J$ , и в этом случае теоретическое рассмотрение является весьма сложным (см. в особенности работы Земаха и Глаубера <sup>11, 12</sup>, а также <sup>13-22</sup>), так как требует численных расчетов для каждой индивидуальной молекулы.

Если энергии нейтронов достаточно велики, так что выполняется условие

$$\frac{\hbar}{R} \ll \frac{\hbar}{\Delta E_B}, \quad (2)$$

то можно считать, что молекула не изменяет своей ориентации за время передачи ядру энергии. Это означает, что вращение молекулы можно описывать классически, т. е. ввести приближение классического ротатора с одновременно заданными угловым моментом и ориентацией, использование которого чрезвычайно упрощает все расчеты и позволяет представить формулы для сечений рассеяния в универсальном виде, справедливом для молекул любого типа.

В рамках условия (2) процессы взаимодействия нейтронов с ядрами, входящими в состав молекулы, можно разделить на две области: а) область медленных нейтронов, для которой выполняется условие

$$\frac{\hbar}{R} \gg \frac{1}{\omega}, \quad (3)$$

т. е. время передачи ядру энергии  $R$  больше или порядка среднего периода колебаний атома  $1/\omega$ , а поэтому за время столкновения расстояния между атомами в молекуле успевают существенно измениться, и, следовательно, колебания атомов при рассеянии проявляются квантовым образом. Описанию явлений, имеющих место при выполнении условий (2), (3), означающих, что вращения молекул рассматриваются классически, а колебания — квантовым образом, посвящена гл. II; б) область быстрых нейтронов, в которой выполняется условие

$$\frac{\hbar}{R} \ll \frac{1}{\omega}, \quad (4)$$

т. е. время передачи энергии от нейтрона к ядру много меньше периода молекулярных колебаний. В сочетании с условиями (1) и (2) это означает, что все эффективные времена, характеризующие взаимодействие нейтрона с ядром, малы по сравнению с эффективными временами, определяющими длительность изменения состояния молекулы. Следовательно, при этих условиях рассеивающее ядро в момент столкновения с нейтроном ведет себя как свободное, а молекулярная связь проявляется только через импульсный разброс, определяемый волновой функцией начального состояния молекулы. Естественно, что полное сечение рассеяния нейтронов при указанных энергиях близко к сечениям рассеяния на

свободных ядрах, и по их измерениям, следовательно, нельзя получить какую-либо ценную информацию о свойствах молекул. Особенности строения молекул существенно сказываются, однако, на дважды дифференциальных сечениях рассеяния быстрых нейтронов  $d^2\sigma/d\epsilon d\theta$ , характеризующих вероятность рассеяния нейтрона молекулой в элемент телесного угла  $d\theta$  с данным изменением его энергии  $\epsilon$ . При этом теоретическое описание различных особенностей строения молекул, проявляющихся в формулах для  $d^2\sigma/d\epsilon d\theta$ , а также расшифровка молекулярных свойств по спектрам рассеяния быстрых нейтронов (т. е. по измеренным величинам  $d^2\sigma/d\epsilon d\theta$ ) оказываются несравненно более простыми, чем в случае медленных нейтронов, так как они сводятся лишь к правильному учету импульсных распределений у рассеивающих ядер, которые можно считать свободными. По этим соображениям область быстрых нейтронов является, по нашему мнению, несмотря на трудности их получения и регистрации, более привлекательной для исследования свойств молекул, чем область медленных нейтронов. Теория рассеяния быстрых нейтронов излагается в гл. III. Как уже отмечалось, учет энергетической зависимости амплитуд нейтронно-ядерного рассеяния, который систематически производится в настоящем обзоре, требует привлечения аппарата импульсного приближения. Поэтому основной части обзора предпослана гл. I, в которой существо этого метода излагается согласно работе <sup>4</sup> в форме, удобной для рассмотрения рассеяния нейтронов химически связанными ядрами.

## I. МЕТОД ИМПУЛЬСНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ В ПРИМЕНЕНИИ К РАССЕЯНИЮ НЕЙТРОНОВ ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННЫМИ ЯДРАМИ

### § 1. Сечения молекулярных переходов под действием нейтронов в импульсном приближении

Импульсное приближение в теории рассеяния, введенное впервые в работах <sup>24-27</sup>, основано на ряде допущений. Основным из них является требование малости времени взаимодействия падающей частицы с одной из частиц, входящих в состав сложной рассеивающей системы. Это условие совпадает в случае рассеяния нейтронов химически связанными ядрами с указанным во введении условием (1). Перечислим основные положения метода импульсного приближения в рассматриваемом случае, исходя из уравнения Шредингера для системы молекула — нейтрон

$$H'\Psi = E_i\Psi, \quad H' = K + U + V, \quad (1,1)$$

где  $K$  — оператор кинетической энергии системы  $N$  атомов, входящих в состав молекулы, а также нейтрона,  $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  — потенциал взаимодействия атомов в молекуле,  $V$  — потенциал взаимодействия нейтронов с ядрами молекулы, являющийся суммой потенциалов взаимодействия нейтрона с каждым из ядер молекулы  $V = \sum_{\nu=1}^N V_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\nu})$  ( $\mathbf{r}$  — радиус-вектор нейтрона,  $\mathbf{r}_{\nu}$  — радиусы-векторы ядер). Потенциалы  $V_{\nu}$  могут быть, в частности, комплексными, и, следовательно, в уравнении (1,1) учитывается возможность захвата нейтрона ядром. Очевидно, что запись уравнения Шредингера в форме (1,1) отвечает предположению, что молекула находится в основном электронном состоянии, которое не меняется в результате столкновения с нейтроном. (Взаимодействие между разными электронными состояниями может быть суще-

ственным только в том случае, если соответствующие им энергетические термы пересекаются.) Отметим, что уравнение (1,1) записано в лабораторной системе координат, к которой относятся все последующие рассуждения, т. е. в (1,1)  $E_i$  равно сумме кинетической энергии нейтрона и полной энергии молекулы в лабораторной системе координат.

В дальнейшем мы будем пользоваться аппаратом формальной теории рассеяния<sup>28</sup>, согласно которой (1,1) можно переписать в виде \*)

$$\Psi = \Phi_i + (E_i - H' + i\eta)^{-1} \Psi_i^+, \quad (1,2)$$

где  $\Psi_i^+$  — волновая функция, описывающая переход из начального состояния  $\Phi_i = \varphi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$  (конечное состояние будем предполагать заданным:  $\Phi_f = \varphi_f(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}}$ ),  $\varphi_i, \varphi_f$  — волновые функции молекулы в начальном и конечном состояниях. Волновые векторы нейтрона  $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$  до и после рассеяния удовлетворяют закону сохранения энергии

$$E_i = E_f, \text{ т. е. } \varepsilon_i + \frac{\mathbf{k}^2}{2m} = \varepsilon_f + \frac{\mathbf{k}'^2}{2m} \quad (1,3)$$

( $\varepsilon_i, \varepsilon_f$  — энергия молекулы до и после рассеяния нейтрона). С помощью (1, 2) выражение для дважды дифференциального сечения рассеяния нейтрона молекулой в элемент телесного угла  $d\Omega$ , сопровождающегося передачей молекуле энергии

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{k}^2}{2m} - \frac{\mathbf{k}'^2}{2m}$$

и ее переходом в некоторое конечное состояние  $\varphi_f$ , можно записать в виде

$$\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega} = \frac{k'}{k} \left( \frac{m}{2\pi} \right)^2 |T_{if}|^2 \delta(\varepsilon + \varepsilon_i - \varepsilon_f), \quad (1,4)$$

где

$$T_{if} = (\Phi_f, T\Phi_i) = \int \Phi_f^* T\Phi_i d\mathbf{r} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N,$$

а  $T$  — оператор, определяемый уравнением

$$T = V\Omega^+ = V + V(E_i - H' + i\eta)^{-1} V,$$

$\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  — координаты ядер в молекуле,  $\mathbf{r}$  — координаты нейтрона.

Импульсное приближение состоит в замене оператора  $T$  на оператор

$T^{(0)} = \sum_{\nu=1}^N t_{\nu}$ , где  $t_{\nu}$  определяется выражением

$$t_{\nu} = V_{\nu} \hat{\omega}_{\nu}^+ = V_{\nu} + V_{\nu} (E_{\kappa} - K - V_{\nu} + i\eta)^{-1} V_{\nu}, \quad (1,5)$$

а  $E_{\kappa}$  — кинетическая энергия всех атомов в молекуле (характеризующихся определенным набором их импульсов  $\mathbf{p}(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ ) и нейтрона. Как легко убедиться,  $T^{(0)}$  представляет собой старший член некоторого операторного разложения, поправка к которому, характеризующая влияние молекулярной связи при рассеянии нейтрона, имеет вид

$$T^{(1)} = \sum_{\nu=1}^N t_{\nu\nu},$$

$$t_{\nu\nu} = t_{\nu} (E_{\kappa} - K + i\eta)^{-1} (E_{\kappa} - E_i + U) (E_{\kappa} - K + i\eta)^{-1} t_{\nu}. \quad (1,6)$$

\*) В дальнейшем для удобства используется система единиц, в которой постоянная Планка  $\hbar$ , а также постоянная Больцмана  $k$  равны единице.

Перейдем к импульсному представлению для волновых функций молекулы:

$$\varphi_i = (2\pi)^{-\frac{3N}{2}} \int \varphi_i(\mathbf{p}) e^{i\Sigma\mathbf{p}\lambda\mathbf{r}_\lambda} d\mathbf{p},$$

$$\varphi_f = (2\pi)^{-\frac{3N}{2}} \int \varphi_f(\mathbf{p}') e^{i\Sigma\mathbf{p}'\lambda\mathbf{r}_\lambda} d\mathbf{p}'.$$

Тогда вклад в матричный элемент  $T_{if}$ , связанный с оператором  $t_\nu$ , можно представить в виде

$$t_{if}^{ij} = (\Phi_f, t_\nu, \Phi_i) = \int \varphi_f^*(\mathbf{p}') \chi_{\mathbf{k}'\mathbf{p}'} t_\nu \chi_{\mathbf{k}\mathbf{p}} \varphi_i(\mathbf{p}) d\mathbf{p} d\mathbf{p}' d\mathbf{r} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (1,7)$$

Интегрирование по переменным  $\mathbf{p}'$  и  $d\mathbf{r}$  приводит после элементарных преобразований (см. <sup>4</sup>) к следующему выражению:

$$t_\nu^{ij} = \frac{2\pi}{\mu_\nu} \int \varphi_f^* F(\mathbf{k}'_\nu, \mathbf{k}_\nu) e^{i\mathbf{x}\mathbf{r}_\nu} \varphi_i d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (1,8)$$

где

$$F_\nu(\mathbf{k}'_\nu, \mathbf{k}_\nu) = \frac{\mu_\nu}{2\pi} \int e^{-i\mathbf{k}'_\nu\mathbf{q}} V_\nu(\mathbf{q}) \psi_{\mathbf{k}_\nu}(\mathbf{q}) d\mathbf{q},$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_\nu, \quad \mathbf{k}_\nu = \frac{m_\nu\mathbf{k} - m\hat{\mathbf{p}}_\nu}{m_\nu + m}, \quad \mathbf{k}'_\nu = \frac{m_\nu\mathbf{k}' - m(\mathbf{x} + \hat{\mathbf{p}}_\nu)}{m_\nu + m}. \quad (1,9)$$

В частном случае, когда  $F_\nu$  слабо зависит от  $\mathbf{p}_\nu$ , имеем

$$t_\nu^{ij} = \frac{2\pi}{\mu_\nu} F_\nu(\mathbf{k}'_{\nu 0}, \mathbf{k}_{\nu 0}) \int \varphi_f^* e^{i\mathbf{x}\mathbf{r}_\nu} \varphi_i d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (1,10)$$

где  $\mathbf{k}_{\nu 0}$ ,  $\mathbf{k}'_{\nu 0}$  отличаются от  $\mathbf{k}_\nu$ ,  $\mathbf{k}'_\nu$  тем, что в них  $\hat{\mathbf{p}}_\nu = 0$ . Если вдобавок рассеяние нейтрон — ядро является потенциальным, т. е.  $F_\nu$  не зависит от энергии, то (1,10) совпадает с приближением метода псевдопотенциала. Входящая в (1,8) величина  $F_\nu$  совпадает с амплитудой упругого рассеяния только в случае  $|\mathbf{k}_\nu| = |\mathbf{k}'_\nu|$ . Однако в специальном случае  $s$ -рассеяния и при выполнении условия  $k'_\nu d_\nu \ll 1$  ( $d_\nu$  — эффективный радиус потенциала  $V_\nu$ ), с которым мы всегда имеем дело, в (1,9) можно принять  $e^{-i\mathbf{k}'_\nu\mathbf{q}} = 1$ . Следовательно,  $F_\nu$  фактически не зависит от  $\mathbf{k}'_\nu$ , а поэтому эта величина (с точностью до членов порядка  $(k'_\nu d_\nu)^2$ ) совпадает с амплитудой упругого рассеяния, отвечающей импульсу относительного движения нейтрон — ядро  $\mathbf{k}_\nu$ . Иначе говоря, в случае потенциального нейтронно-ядерного рассеяния будем иметь (см. <sup>29</sup>, стр. 533)

$$F_\nu = \frac{1}{g_0 - ik_\nu} \approx A_\nu (1 + iA_\nu k_\nu), \quad A_\nu = \frac{1}{g_0} = \text{const}, \quad (1,11)$$

а в случае резонансного нейтронно-ядерного рассеяния (см. <sup>29</sup>, стр. 595)

$$F_\nu = \frac{1}{2k_\nu} \frac{\Gamma_e}{E - E_0 + \frac{i\Gamma}{2}}, \quad E = \frac{k_\nu^2}{2\mu_\nu}. \quad (1,12)$$

Пользуясь определением оператора  $t_\nu$  (1,5) и известным определением оператора  $(\hat{E}_\pi - K + i\eta)^{-1}$ , легко найти также поправку, связанную с оператором  $t_{\nu\nu}$  (1,6) и характеризующую влияние химической связи. Для наиболее важного случая потенциала  $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  осцилляторного типа матричный элемент  $t_{\nu\nu}^{ij}$  можно представить в виде

$$t_{\nu\nu}^{ij} = (\varphi_f, \mathcal{F}_\nu e^{i\mathbf{x}\mathbf{r}_\nu} \varphi_i), \quad (1,13)$$

где  $\mathcal{F}_\nu \approx \frac{p_\nu^3}{2m_\nu} \frac{dF_\nu}{dE}$ ,  $E = \frac{k_\nu^2}{2\mu_\nu}$ . С помощью (1,13) легко выяснить условия применимости импульсного приближения в форме (1,8), а также для специального случая потенциального рассеяния получить поправки к приближению псевдопотенциала Ферми. Эти поправки изучались в ряде работ<sup>30-34</sup>, где они, однако, были получены в значительно более сложной форме, чем определяемая (1,13). Легко видеть на основании (1,10), (1,13), что отношение  $t_{\nu\nu}^{if}/t_\nu^{if}$  равно, вообще говоря, по порядку величины  $\bar{\omega}_\nu d \ln F_\nu/dE$ , т. е. в частном случае потенциального рассеяния нейтрон — ядро  $A_\nu \bar{\omega}_\nu/v_\nu$ , а в случае резонансного рассеяния  $\bar{\omega}_\nu/\Gamma$  ( $\bar{\omega}_\nu$  — средняя колебательная энергия  $\nu$ -го атома,  $v_\nu$  — относительная скорость нейтрон — ядро). Это находится в согласии с условием (1), указанным во введении. С помощью матричного элемента (1,13) эти поправки легко могут быть найдены в явном виде.

Легко найти также поправку к формуле (1,10), учитывающую зависимость амплитуды  $F_\nu$  от  $p_\nu$ . Для этого разложим  $F_\nu$  в ряд по степеням  $p_\nu$ . В старшем приближении имеем

$$F_\nu = F_{\nu 0} + \frac{m}{m_\nu + m} p_\nu \nabla F_\nu \quad (p_\nu = 0).$$

Тогда на основании (1,11) заключаем, что поправка к (1,10), учитывающая зависимость амплитуды  $F_\nu$  от импульса связанных атомов, равна

$$\frac{m}{m_\nu + m} \int \varphi_f^*(\mathbf{p}) p_\nu \nabla F_\nu e^{i\mathbf{x}\cdot\mathbf{r}_\nu} \varphi_i(\mathbf{p}) d\mathbf{p}. \quad (1,14)$$

Она имеет, очевидно, относительный порядок малости  $p_\nu^0 d \ln F_\nu/dk_\nu$  ( $p_\nu^0$  — характеристический импульс атома в молекуле,  $1/p_\nu^0$  — амплитуда колебаний атомов в молекуле), т. е. порядок  $A_\nu p_\nu^0$  в случае потенциального рассеяния и порядок  $\sqrt{E_m \bar{\omega}_\nu/\Gamma}$  в случае резонансного рассеяния. Очевидно, что величина  $\sqrt{E_m \bar{\omega}_\nu/\Gamma}$  при достаточно больших энергиях нейтрона может быть не малой. Это означает, что в этих случаях нельзя пользоваться приближением (1,10) и следует пользоваться общей формулой (1,8), учитывающей явления типа доплер-эффекта, связанного с внутримолекулярными колебаниями.

## § 2. Представление сечений рассеяния и поглощения нейтронов в виде средних по исходному состоянию молекулы

В экспериментах по рассеянию нейтронов молекулой измеряется не сечение перехода молекулы в некоторое конечное состояние (1,4), а сечение рассеяния нейтрона, отвечающее переходу молекулы во все энергетически допустимые состояния. Пользуясь представлением матричных элементов перехода молекулы в некоторое конечное состояние (1,8) и тем фактом, что волновые функции конечных состояний образуют полную систему, легко получить удобное выражение для измеряемого в эксперименте сечения, являющегося суммой сечений  $d^2\sigma_{if}/d\epsilon d\omega$  переходов во все энергетически допустимые конечные состояния. Действительно, согласно (1,8)

$$\frac{d^2\sigma}{d\epsilon d\omega} = \frac{k'}{k} \sum_f \sum_{\nu\nu'} \frac{m^2}{\mu_\nu \mu_{\nu'}} (\varphi_i(\mathbf{p}'), F_{\nu\nu'}^* e^{-i\mathbf{x}\cdot\mathbf{r}_{\nu\nu'}} \varphi_f(\mathbf{p}')) (\varphi_f(\mathbf{p}),$$

$$e^{i\mathbf{x}\cdot\mathbf{r}_\nu} F_\nu \varphi_i(\mathbf{p})) \delta(\epsilon + \epsilon_i - \epsilon_f).$$

Используя условие полноты системы функций  $\varphi_f$ ,  $\sum_f \varphi_f^*(\mathbf{p}') \varphi_f(\mathbf{p}) = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$ , соотношения

$$e^{iHt}\varphi_i = e^{i\varepsilon_i t}\varphi_i, \quad e^{iHt}\varphi_f = e^{i\varepsilon_f t}\varphi_f$$

( $H$  — гамильтониан молекулы) и интегральное представление для  $\delta$ -функции, легко находим

$$\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega} = (\varphi_i, \mathfrak{X}\varphi_i),$$

$$\mathfrak{X} = \frac{1}{2\pi} \frac{k'}{k} \sum_{\nu\nu'} \frac{m^2}{\mu_\nu \mu_{\nu'}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\varepsilon t} F_{\nu'}^* e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_{\nu'}} e^{iHt} e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_\nu} F_\nu e^{-iHt} dt. \quad (2,1)$$

Формула (2,1) аналогична известной формуле Земаха — Глаубера, выведенной в работе <sup>11</sup> для случая  $F_\nu = \text{const}$ . Таким образом, дважды дифференциальное сечение рассеяния нейтронов удается представить в виде некоторого среднего по исходному состоянию молекулы от некоторой совокупности операторов, определяемой гамильтонианом молекулы и амплитудами парного рассеяния. Тот факт, что в (2,1) не фигурируют явно волновые функции конечных состояний молекулы  $\varphi_f$ , имеет особое значение при рассмотрении рассеяния быстрых нейтронов, сопровождающегося большой передачей энергии, когда эти волновые функции являются очень сложными и практически не могут быть найдены в явном виде. Выражение (2,1) можно несколько упростить, пользуясь тем обстоятельством, что при классическом описании вращения молекулы (которым мы всегда будем ограничиваться) интерференционные члены, отвечающие  $\nu \neq \nu'$ , обычно несущественны. Поэтому для наших целей в (2,1) можно принять  $\nu = \nu'$ .

Используем далее преобразование <sup>11</sup>

$$e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_\nu} e^{iHt} e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_\nu} = e^{iH_\nu t},$$

$$H_\nu = H(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_\nu + \boldsymbol{\kappa}, \dots, \mathbf{p}_N) = H + R_\nu + L_\nu, \quad R_\nu = \frac{\boldsymbol{\kappa}^2}{2m_\nu}, \quad L_\nu = \frac{\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{p}_\nu}{m_\nu}; \quad (2,2)$$

оно вытекает из известных правил коммутации для операторов  $\mathbf{p}_\nu$ ,  $\mathbf{r}_\nu$  (см. <sup>20</sup>, стр. 67), которые позволяют получить соотношение  $e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_\nu} \mathbf{p}_\nu e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_\nu} = \mathbf{p}_\nu + \boldsymbol{\kappa}$  (и, следовательно,  $e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_\nu} H e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_\nu} = H_\nu$ ). Тогда в (2,1) оператор  $\mathfrak{X}$  можно записать в виде

$$\mathfrak{X} = \frac{1}{2\pi} \frac{k'}{k} \sum_{\nu} \left( \frac{m}{\mu_\nu} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\varepsilon t} F_\nu^* e^{iH_\nu t} F_\nu e^{-iHt} dt. \quad (2,3)$$

Формула (2,3) широко используется в дальнейшем\*). Ввиду того, что все обсуждаемые в дальнейшем формулы для сечений рассеяния нейтронов молекулой складываются аддитивно из сечений рассеяния на отдельных ядрах, мы будем в дальнейшем относить все рассуждения к отдельному ядру. Это позволяет, в частности, не интересоваться спиновой зависимостью амплитуд  $F_\nu$  (последняя учитывается тривиальным суммированием по проекциям спинов величин  $|F_\nu|^2$  в конечных формулах).

\*) Как легко показать, операторы  $F_\nu$  и  $e^{iH_\nu t}$  можно с достаточной для всех дальнейших вычислений точностью считать коммутативными.



Интегрированием по углам сечения  $d^2\sigma/d\varepsilon d\Omega$ , определяемого (2,1), (2,3), можно получить сечение передачи энергии  $d\sigma/d\varepsilon$ , представляющее большой интерес для теории замедления нейтронов, а также путем интегрирования  $d\sigma/d\varepsilon$  по передаваемым энергиям  $\varepsilon$  с использованием закона сохранения (1,3) — полное сечение рассеяния  $\sigma(E_n)$ .

Наряду с описанными выше сечениями  $d^2\sigma/d\varepsilon d\Omega$  большой интерес в применении к достаточно тяжелым ядрам представляют также сечения  $\sigma_r(E_n)$  поглощения нейтронов. В импульсном приближении химическая связь при захвате нейтронов проявляется главным образом за счет доплер-эффекта, связанного с движением ядер в молекуле, и поэтому выражение для  $\sigma_r(E_n)$  может быть получено при этих условиях в простом и общем виде.

Действительно, сечение поглощения нейтронов  $\nu$ -м ядром можно представить в общем случае через поток нейтронов, падающих на это ядро, в виде

$$\sigma_r = \frac{\pi}{k_v^2} \lim_{\rho \rightarrow 0} \rho^2 \int (\Psi_i^* \nabla_{\mathbf{q}} \Psi_i - \Psi_i \nabla_{\mathbf{q}} \Psi_i^*) d\Omega_{\mathbf{q}} d\mathbf{r}' \quad (2,4)$$

где величины  $\mathbf{q}$ ,  $k_v$  определены в § 1. Используя выражение для полной волновой функции  $\Psi_i$ , полученное в импульсном приближении (см. (1,5)):

$$\Psi_i = \Omega^+ \Phi_i \approx \sum_{\nu} \hat{\omega}_{\nu} \int \chi_{\mathbf{k}\nu} \Phi_i(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \sum_{\nu} \int \psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \chi_{\mathbf{k}\nu} \Phi_i(\mathbf{p}) d\mathbf{p},$$

легко находим на основании (2,4)

$$\sigma_r = \int \sigma_r^{(0)}(\mathbf{p}_\nu) \varphi_i^2(\mathbf{p}) d\mathbf{p}, \quad (2,5)$$

где

$$\sigma_r^{(0)} = \frac{\pi}{k_v^2} \lim_{\rho \rightarrow 0} \rho^2 \int (\psi_{\mathbf{k}\nu} \nabla \psi_{\mathbf{k}\nu}^* - \psi_{\mathbf{k}\nu}^* \nabla \psi_{\mathbf{k}\nu}) d\Omega_{\mathbf{q}} = \frac{\pi}{k_v^2} (1 - |s_0|^2),$$

$$s_0 = 1 + 2ik_v F_{\nu}(\mathbf{p}_\nu)$$

— сечение поглощения нейтрона свободным ядром, имеющим импульс  $\mathbf{p}_\nu$ . В частном случае резонансного брейт-вигнеровского поглощения

$$\sigma_r^{(0)} = \frac{\pi}{k_v^2} \frac{\Gamma_e \Gamma_r}{E - E_0 + \frac{\Gamma}{4}}, \quad \Gamma_r = \Gamma - \Gamma_e. \quad (2,6)$$

Таким образом, сечение поглощения в импульсном приближении есть просто среднее по исходному состоянию молекулы  $\varphi_i(\mathbf{p})$  от сечения парного поглощения нейтрона свободным ядром  $\sigma_r^{(0)}(\mathbf{p}_\nu)$ . Поправка к этому приближению (аналогичная поправке  $i_{\nu\nu}^i$ ) имеет порядок  $\bar{\omega}_{\nu}/\Gamma$ , и, следовательно, простая формула (2,5) справедлива при выполнении условия  $\bar{\omega}_{\nu} \ll \Gamma$ , которое, как уже указывалось, в большом числе случаев выполняется.

Если условие  $\bar{\omega}_{\nu} \ll \Gamma$  нарушается, то для исследования резонансного поглощения нейтронов необходимо, вообще говоря, использовать общий формализм теории резонансного поглощения (см., например, <sup>69</sup>), согласно которой для одиночного резонанса полное сечение выбывания нейтронов из пучка  $\sigma_t = \sigma_r + \sigma_e$  можно представить на основании оптической теоремы в виде  $\sigma_t = \frac{4\pi}{k} \text{Im } A$ , где  $A$  — амплитуда упругого

резонансного рассеяния вперед, которое согласно <sup>75</sup> имеет вид

$$A = \frac{1}{2k} \int_0^{\infty} e^{-i(E_n - E_0 - \frac{i}{2}\Gamma)t} (\varphi_i, e^{iH_v t} e^{-iHt} \varphi_i) dt, \quad (2,7)$$

где  $H_v = H(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_v + \mathbf{k}, \dots, \mathbf{p}_N)$ . Формула (2,7) аналогична формуле (2,1) для дважды дифференциального сечения потенциального (т. е. отвечающего  $F_v = \text{const}$ ) рассеяния нейтронов, если в ней принять

$$\varepsilon = \varepsilon' = E_n - E_0 - \frac{i}{2}\Gamma \text{ и } \mathbf{x} = \mathbf{k}.$$

Однако эта аналогия не является полной: из-за комплексности  $\varepsilon'$  расчеты на основании (2,7) приводят, вообще говоря, к значительно более сложным формулам, чем получающиеся для дважды дифференциальных сечений потенциального рассеяния.

Поэтому мы ограничимся в дальнейшем исследованием вытекающей из импульсного приближения формулы (2,5), преимуществом которой (помимо ее простоты) является то, что она справедлива при произвольной (а не только при брейт-вигнеровской) энергетической зависимости амплитуды парного нейтронно-ядерного рассеяния.

Отметим, что во всех сформулированных выше выражениях для  $d^2\sigma/d\varepsilon d\Omega$ ,  $\sigma_r$  необходимо производить усреднение не только по импульсному распределению в  $\varphi_i(\mathbf{p})$ , но также статистическое усреднение (обозначаемое в дальнейшем символом  $\langle \dots \rangle_T$  \*) по колебательно-вращательным состояниям молекул, которые мы в дальнейшем будем считать распределенными по равновесному, т. е. бальцмановскому, закону. В принципе от этого допущения, которое нарушается в некоторых случаях, представляющих большой интерес (при наличии химических реакций в облучаемом нейтронами веществе), можно отказаться.

Дальнейшие упрощения приведенных здесь общих формул для сечения рассеяния основаны на специальных преобразованиях оператора  $e^{iH_v t} e^{-iHt}$ , которые при небольших передаваемых энергиях  $\varepsilon$  основаны на некоторых специальных предположениях о волновой функции начального и конечного состояний молекулы, а в случае больших передаваемых энергий — на некоторых разложениях этого оператора по степеням гамильтониана молекулы  $\hat{H}$ .

## II. РАССЕЯНИЕ МЕДЛЕННЫХ НЕЙТРОНОВ

### § 3. Общие формулы для сечений рассеяния медленных нейтронов при классическом учете вращательных переходов молекулы

Как уже отмечалось, при достаточно малых энергиях падающих нейтронов, удовлетворяющих условию  $\sqrt{E_m \omega} / \Gamma \ll 1$  (см. гл. I, § 1), амплитуды нейтронно-ядерного рассеяния можно считать не зависящими от импульсов атомов; поэтому в этом случае в основной формуле для  $d^2\sigma/d\varepsilon d\Omega$  (2,1) оператор  $\mathfrak{X}$  упрощается следующим образом:

$$\mathfrak{X} = \frac{1}{2\pi} \frac{k'}{k} \sum_{\nu} |F_{\nu}|^2 \left(\frac{m}{\mu_{\nu}}\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\varepsilon t} e^{iH_{\nu} t} e^{-iHt} dt, \quad (3,1)$$

\*) Наряду с  $\langle \dots \rangle_T$  нами используется в дальнейшем также символ  $\langle \dots \rangle$ , означающий как квантовомеханическое, так и статистическое усреднение.

и дальнейшее рассмотрение можно вести, как при  $F_v = \text{const}$ . По тем же причинам сечение поглощения, даваемого общей формулой (2,5), в случае, если нейтронный резонанс  $E_0$  лежит при низких энергиях, совпадает с сечением поглощения на свободном ядре. Далее изучаются сечения рассеяния  $d^2\sigma/d\varepsilon d\Omega$ ,  $d\sigma/d\varepsilon$  и  $d\sigma/d\Omega$  в случае, когда оператор  $\mathfrak{F}$  дается формулой (3,1).

При проведении конкретных вычислений по этой формуле чрезвычайно важен характер возбуждения молекул. При невысоких передаваемых энергиях  $\varepsilon$ , значительно меньших энергии химической связи  $D$ , можно использовать упрощения, основанные на свойствах внутреннего движения молекул. К их числу относится прежде всего предположение об адиабатическом характере движения ядер по отношению к электронному состоянию молекулы. Под этим подразумевается обычно хорошо выполняющееся требование о малости скорости движения ядер по отношению к скоростям электронов и, кроме того, требование об отсутствии пересечений основного электронного терма с другими электронными термами в классически достижимой области движения ядер.

Другого типа упрощения основываются уже на свойствах движения ядер молекул, а именно на предположении о независимости колебательного, вращательного и поступательного типов движения. Это предположение позволяет представить операторы  $\mathbf{r}_v$ ,  $\mathbf{p}_v$  и гамильтониан молекулы  $H$  в виде суммы независимых слагаемых, а волновые функции — в виде произведения сомножителей, отвечающих указанным выше независимым степеням свободы молекулы, т. е.

$$\mathbf{r}_v = \mathbf{R}_0 + \mathbf{b}_v + \mathbf{u}_v, \quad \frac{\mathbf{p}_v}{m_v} = \mathbf{V}_M + [\boldsymbol{\Omega}\mathbf{b}_v] + \dot{\mathbf{u}}_v,$$

$$H = H_{\Pi} + H_B + H_K, \quad \Psi = \Psi_{\Pi}\Psi_B\Psi_K. \quad (3,2)$$

Здесь  $\mathbf{R}_0$ ,  $\mathbf{V}_M$ ,  $H_{\Pi}$ ,  $\Psi_{\Pi} = \frac{1}{V^{3/2}} e^{i\mathbf{M}_v\mathbf{V}_M\mathbf{R}_0}$  — координаты, скорость, оператор энергии и волновая функция поступательного движения молекулы ( $\Psi_{\Pi}$  нормирована на единичный объем  $V$ ),  $\mathbf{b}_v$  — координата атома относительно центра тяжести молекулы,  $\boldsymbol{\Omega}$  — угловая скорость,  $H_B$ ,  $\Psi_B$  — оператор энергии и волновая функция вращения молекулы;  $\mathbf{u}_v$ ,  $\dot{\mathbf{u}}_v$ ,  $H_K$ ,  $\Psi_K$  — вектор смещения атома из равновесного положения, скорость, оператор энергии и волновая функция колебательного движения молекулы.

Необходимым условием независимости вращения и колебаний молекулы, т. е. условием применимости (3,2), является неравенство

$$\Delta E_B^i, \Delta E_B^f \ll \Delta E_K, \quad (3,3)$$

где  $\Delta E_B^i$ ,  $\Delta E_B^f$  — средняя разность между вращательными уровнями соответственно в начальном и конечном состоянии молекулы. Если  $B$  — расстояние между основным и первым возбужденным вращательными уровнями энергии, то  $\Delta E_B^i \sim \sqrt{BT}$ . После передачи молекуле энергии  $\varepsilon$ , превышающей  $T$ , средняя разность между уровнями становится порядка величины  $\sqrt{B\varepsilon}$ . Таким образом, условие (3,3) может оказаться нарушенным при высоких температурах или высоких передаваемых энергиях. Поэтому в расчетах обычно предполагается, что

$$T \ll \frac{(\Delta E_K)^2}{B}, \quad \varepsilon \ll \frac{(\Delta E_K)^2}{B}. \quad (3,4)$$

Мы потребуем также в соответствии с условием (2) введения

$$\varepsilon \gg \Delta E_B. \quad (3,5)$$

Для большинства молекул  $\Delta E_B$  обычно составляет тысячные доли эв, т. е. на два порядка меньше разности колебательных уровней. Поэтому как при нормальных, так и при низких температурах, но больших (по сравнению с  $\Delta E_B$ ) энергиях падающего нейтрона, когда условие (3,5) имеет место, при рассеянии возбуждаются в основном состояния молекулы с большими вращательными моментами, которые могут быть описаны квазиклассическим образом. На этих соображениях основано приближение тензора масс, позволяющее чрезвычайно упростить все расчеты сечений как при высоких, так и при низких температурах. Это приближение использовалось в целом ряде работ<sup>10, 35-39</sup> в основном применительно к рассеянию нейтронов на жестких молекулах. Под термином «рассеяние жесткими молекулами» понимается такая ситуация, при которой колебательное движение молекулы не проявляется при столкновении. Мы начнем наше изложение с рассмотрения этого простейшего случая.

Как известно, вращательная часть гамильтониана жесткой молекулы может быть записана в следующем виде:

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{L} I^{-1} \mathbf{L}, \quad (3,6)$$

где  $I$  — момент инерции молекулы,  $\mathbf{L}$  — вектор момента количества движения.

В случае жесткой молекулы выражение для трансформированного гамильтониана  $H_v$  в (3,1) есть

$$H_v = H + \frac{1}{2} [\mathbf{b}_v \boldsymbol{\kappa}] I^{-1} [\mathbf{b}_v \boldsymbol{\kappa}] + \frac{1}{2} \mathbf{L} I^{-1} [\mathbf{b}_v \boldsymbol{\kappa}] + \frac{1}{2} [\mathbf{b}_v \boldsymbol{\kappa}] I^{-1} \mathbf{L}.$$

Вероятность вращательного перехода определяется выражением

$$w = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\epsilon t} \langle \psi_B | e^{iH_v t} e^{-iHt} | \psi_B \rangle dt. \quad (3,7)$$

В условиях  $\epsilon \gg \Delta E_B$  некоммутативность операторных величин не играет роли; поэтому вероятность (3,7) можно принять равной

$$w = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\epsilon t} \langle \psi_B | e^{it \frac{\boldsymbol{\kappa} \hat{R}_v \boldsymbol{\kappa}}{2} + it \mathbf{L} \hat{R}_v^{1/2} \boldsymbol{\kappa}} | \psi_B \rangle dt. \quad (3,8)$$

Здесь введен новый тензор  $\hat{R}_v$  согласно равенству

$$[\mathbf{b}_v \boldsymbol{\kappa}] I^{-1} [\mathbf{b}_v \boldsymbol{\kappa}] = \boldsymbol{\kappa} \hat{R}_v \boldsymbol{\kappa} \quad (3,9)$$

и вектор  $\mathbf{L} I^{-1/2} = \mathbf{l}$ .

Тензор  $\hat{R}_v$ , имеющий размерность обратной массы, характеризует движение атома в жесткой молекуле, его главные компоненты ( $R_v^{(1)}, R_v^{(2)}$ ) связаны с компонентами тензора инерции  $I_i$  и положением рассеивающего атома относительно главных осей молекулы  $b_{vi}$  следующим образом<sup>38</sup>:

$$R_v^{(1)} = \frac{1}{2I_1 I_2 I_3} \left\{ \sum_i I_i b_{vi}^2 I_i^{(+)} + \left[ \left( \sum_i I_i b_{vi}^2 I_i^{(-)} \right)^2 - 4I_1 I_3 b_{v1}^2 b_{v3}^2 I_1^{(-)} I_2^{(-)} \right]^{1/2} \right\},$$

$$R_v^{(2)} = \frac{1}{2I_1 I_2 I_3} \left\{ \sum_i I_i b_{vi}^2 I_i^{(-)} - \left[ \left( \sum_i I_i b_{vi}^2 I_i^{(-)} \right)^2 - 4I_1 I_3 b_{v1}^2 b_{v3}^2 I_1^{(-)} I_3^{(-)} \right]^{1/2} \right\}, \quad (3,10)$$

где

$$I_1^{(\pm)} = I_2 \pm I_3, \quad I_2^{(\pm)} = I_1 \pm I_3, \quad I_3^{(\pm)} = I_1 \pm I_2, \quad i = 1, 2, 3.$$

Компонента  $R_v^{(3)}$ , соответствующая движению атома по линии, соединяющей этот атом с центром тяжести молекулы, всегда равна нулю, т. е.  $R_v^{(3)} = 0$ . Если температуры невелики ( $T \approx \Delta E_B$ ), то внутреннее движение молекулы не играет роли, поскольку в этом случае  $\kappa R_v \kappa \gg 1 R_v^{1/2} \kappa$ , и второй член в экспоненте (3,8) можно не принимать во внимание. Иными словами, при  $T \lesssim \Delta E_B$  и  $\kappa R_v \kappa \gg \Delta E_B$  рассеяние описывается простой формулой

$$w = \left\langle \delta \left( \varepsilon - \frac{1}{2} \kappa R_v \kappa \right) \right\rangle_{\Omega}. \quad (3,11)$$

Этот результат особенно легко усмотреть, когда вращение молекулы описывается функциями сферического ротатора  $Y_{LM}$ . В этом случае из (3,8) имеем

$$w = \frac{1}{2L+1} \sum_{M=-L}^L \int Y_{LM}^* \delta \left( \varepsilon - \frac{1}{2} \kappa R_v \kappa \right) Y_{LM} d\Omega, \quad (3,12)$$

а так как

$$\sum_{M=-L}^L Y_{LM}^* Y_{LM} = \frac{2L+1}{4\pi},$$

то сразу получаем формулу (3,11).  $\langle \dots \rangle_{\Omega}$  означает усреднение по молекулярным ориентациям, которое, как показано в <sup>38</sup>, приводит к полным эллиптическим интегралам.

Земах и Глаубер <sup>11, 12</sup> вычислили также поправки к формуле (3,11) (в случае простейших ротаторов — сферических и линейных). Волкин <sup>38</sup> аналогичные вычисления провел для ротаторов произвольного типа.

Поправки зависят от конкретного ротационного состояния молекулы и имеют порядок  $\Delta E_B / \kappa \hat{R}_v \kappa$ .

Для высоких температур  $T \gg \Delta E_B$  проведенное выше рассмотрение становится неприменимым по той причине, что второй член в экспоненте (3,8) нельзя считать малым по сравнению с первым. Однако в этом случае можно воспользоваться тем обстоятельством, что при достаточно высоких температурах основную роль играют состояния молекул с большими моментами  $L$ , волновые функции которых описываются квазиклассическим приближением. Используя теперь то обстоятельство, что в квазиклассическом случае все входящие в (3,8) операторы являются коммутативными (см. <sup>29</sup>, стр. 70), представим квантовомеханическое усреднение в (3,8) следующим образом:

$$\frac{1}{2L+1} \int \sum_K \psi_B^* \psi_B e^{iH_v t} e^{-iHt} d\Omega$$

( $K$  — проекция момента  $L$  на некоторую выделенную ось). Так как в общем случае асимметричного ротатора  $\sum_K \psi_B^* \psi_B = \frac{2L+1}{4\pi}$  (см. <sup>38</sup>) в полной аналогии с (3,12), то в случае высоких температур, выписывая в явном виде усреднение по вращательным состояниям молекул, учитываемое множителем  $\exp(-l^2/2T)$ , получаем

$$w = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\varepsilon t} dt \int \frac{1}{N_B} e^{-l^2/2T} e^{it \left( \frac{1}{2} \kappa R_v \kappa + 1 R_v^{1/2} \kappa \right)} d\Omega \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad (3,13)$$

$$N_B = \int e^{-l^2/2T} dl.$$

Интегрирование по  $d\mathbf{l}$  в (3,13) дает следующее выражение:

$$w = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\varepsilon t} W_B(t) dt, \quad W_B = \left\langle \exp \left[ \frac{1}{2} \kappa R_{\nu} \kappa (it - t^2 T) \right] \right\rangle_{\Omega}. \quad (3,14)$$

Справедливость квазиклассической аппроксимации определяется двумя условиями:

$$\kappa R_{\nu} \kappa \gg \Delta E_B, \quad T \gg \Delta E_B. \quad (3,15)$$

Тем не менее область применимости (3,14) фактически значительно шире, поскольку при  $T \rightarrow 0$  формула (3,14) переходит в (3,11) и, следовательно, при любых температурах правильно передает основные черты процесса рассеяния нейтронов молекулами \*). Это связано с тем обстоятельством, что при низких температурах тепловое движение вообще не играет роли.

Имея в своем распоряжении простой метод учета вращательных переходов молекулы, теперь уже нетрудно произвести детальный расчет сечений рассеяния медленных нейтронов в общем случае, когда сечение определяется формулой (3,1), которую в соответствии с предположением о квазиклассическом характере  $\psi$ , использованным выше при выводе (3,14), можно записать в виде

$$\frac{d^2 \sigma_{\nu}}{d\varepsilon d\Omega} = \frac{1}{2\pi} |F_{\nu}|^2 \left( \frac{m}{\mu_{\nu}} \right)^2 \frac{k'}{k} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\varepsilon t} W(t) dt, \quad (3,16)$$

где

$$W(t) = \langle W_{\Pi} W_B W_K \rangle_{\Omega},$$

$W_B$  совпадает с (3,14),

$$W_{\Pi} = \langle \Psi_{\Pi} | e^{it \left( \frac{\kappa^2}{2M} + \kappa \mathbf{v}_M \right)} | \Psi_{\Pi} \rangle,$$

т. е.

$$W_{\Pi} = \int e^{-M\mathbf{v}_M^2/2T} e^{it \left( \frac{\kappa^2}{2M} + \kappa \mathbf{v}_M \right)} d\mathbf{V}_M / \int e^{-M\mathbf{v}_M^2/2T} d\mathbf{V}_M. \quad (3,17)$$

В результате дальнейших интегрирований по  $\mathbf{V}_M$  в (3,17) и по  $t$  в (3,16) приходим к следующему выражению для сечения процесса:

$$\frac{d^2 \sigma_{\nu}}{d\varepsilon d\Omega} = |F_{\nu}|^2 \left( \frac{m}{\mu_{\nu}} \right)^2 \frac{k'}{k} \left\langle (2kT \kappa \hat{m}_{\nu}^{-1} \kappa)^{-\frac{1}{2}} \times \right. \\ \left. \times \exp \left[ - \frac{\left( \varepsilon' - \frac{1}{2} \kappa \hat{m}_{\nu}^{-1} \kappa \right)^2}{2T \kappa \hat{m}_{\nu}^{-1} \kappa} \right] W_K(\varepsilon_K) \right\rangle_{\Omega}, \quad (3,18)$$

где  $\hat{m}_{\nu}^{-1} = \hat{R}_{\nu} + \frac{1}{M} \hat{1}$ ,  $\hat{1}$  — единичный тензор.  $\hat{m}_{\nu}$  называется тензором масс атома в молекуле.  $\varepsilon'$  — энергия, передаваемая вращательно-поступательным степеням свободы молекулы,  $\varepsilon_K$  — энергия, идущая на колебательное возбуждение молекулы. Общая передаваемая нейтроном энергия  $\varepsilon = \varepsilon' + \varepsilon_K$ . Вычисление фактора

$$W_K(\varepsilon_K) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\varepsilon_K t} \langle e^{-i\kappa \mathbf{u}_{\nu} t} e^{iHt} e^{+i\kappa \mathbf{u}_{\nu} t} e^{-iHt} \rangle dt \quad (3,19)$$

\*) Следует, однако, отметить, что поправки к формуле (3,11), зависящие от температуры, в области  $T \lesssim \Delta E_B$  формулой (3,14) передаются неверно.

производится в гармоническом приближении. Для этого разложим вектор колебательного смещения атома по нормальным координатам:

$$\mathbf{u}_v = \sum_i \mathbf{c}_v^i q_i, \quad (3,20)$$

где  $\mathbf{c}_v^i$  — амплитудный вектор, характеризующий интенсивность участия атома в колебаниях данного типа.

Для определения величин  $\mathbf{c}_v^i$  требуется, вообще говоря, знание всех элементов матрицы силовых постоянных молекул  $F_{it'}$ , являющихся коэффициентами разложения потенциальной энергии по внутренним валентным координатам <sup>40</sup>:

$$2V = \sum F_{it'} S_i S_{t'}, \quad S_i = \sum_j (\mathbf{c}_v^j - \mathbf{c}_v^i) \mathbf{n}_j. \quad (3,21)$$

В случае двухатомных и симметричных линейных трехатомных молекул для их определения достаточно использовать нормировочное соотношение

$$\sum_i (\mathbf{c}_v^i \mathbf{n})^2 + \mathbf{n} m_v^{-1} \mathbf{n} = \frac{1}{m_v} \quad (3,22)$$

( $\mathbf{n}$  — произвольный единичный вектор), которое отражает неизменность кинетической энергии при ее записи в нормальных и естественных координатах. Из (3,22) для двухатомной молекулы сразу получаем, например,

$$(\mathbf{c}_v)^2 = \frac{1}{m_v} \cdot \frac{M - m_v}{M},$$

$M$  — масса молекулы.

В случае молекулы воды, для которой силовые постоянные вычислялись теоретически <sup>62</sup>, геометрия колебаний изображена на рис. 1. Приближенно можно объединить колебания с частотами  $\omega_1 = 0,466$  эв и  $\omega_3 = 0,446$  эв и считать, что амплитудный вектор  $\mathbf{c}_H^{(1)}$ , их характеризующий,

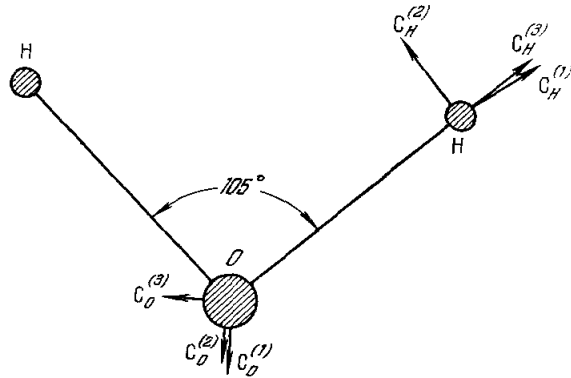


Рис. 1. Геометрия колебаний молекулы воды.

направлен по линии, соединяющей атом водорода с центром тяжести молекулы. Можно считать также, что вектор  $\mathbf{c}_H^{(2)}$ , соответствующий деформационному колебанию с частотой  $\omega_2 = 0,20$  эв, направлен перпендикулярно к этому направлению. Согласно этой модели силовые постоянные, а также амплитудные векторы, отвечающие указанным типам колебаний, однозначно связаны с их частотами, а именно:

$$[c_H^{(1)}]^2 = 0,945 \frac{1}{m_H}, \quad [c_H^{(2)}]^2 = 0,463 \frac{1}{m_H}. \quad (3,23)$$

Отметим, что аналогичной моделью можно воспользоваться и при исследовании ряда других молекул, например  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ . При расчетах по формулам (3,19), (3,20) обычно используется представление вторичного квантования для операторов координат и некоторые общие теоремы для осцилляторов. Эти расчеты подробно изложены в ряде статей и

монографий <sup>11, 41, 42, 43</sup>. Результат для  $W_K(\varepsilon_K)$  можно записать в виде <sup>11</sup>

$$W_K \left( \varepsilon_K = \sum_1^s n_\lambda \omega_\lambda \right) = \prod_\lambda \exp \left[ -\frac{(\kappa c_\nu^\lambda)^2}{2\omega_\lambda} \operatorname{cth} \frac{\omega_\lambda}{2T} \right] \times \exp \left[ -\frac{n_\lambda \omega_\lambda}{T} \right] I_{n_\lambda} \left[ \frac{(\kappa c_\nu^\lambda)^2}{2\omega_\lambda \operatorname{sh} \left( \frac{\omega_\lambda}{2T} \right)} \right], \quad (3,24)$$

$I_{n_\lambda}$  — функция Бесселя мнимого аргумента.

#### § 4. Рассеяние нейтронов с энергиями, меньшими энергии возбуждения колебаний молекул

Рассеяние нейтронов тепловых энергий для большинства молекул приводит лишь к вращательному возбуждению, причем химические связи не проявляются вовсе или проявляются только через нулевые колебания молекул. Формула, описывающая этот случай рассеяния, имеет вид

$$\frac{d^2\sigma_v}{d\varepsilon d\Omega} = |F_v|^2 \frac{k'}{k} \left\langle (2\pi T \kappa \hat{m}_v^{-1} \kappa)^{-1/2} \exp \left[ -\frac{\left( \varepsilon - \frac{1}{2} \kappa \hat{m}_v^{-1} \kappa \right)^2}{2T \kappa \hat{m}_v^{-1} \kappa} \right] e^{-W_T} \right\rangle_\Omega, \quad (4,1)$$

$$W_T = \sum_i \frac{(\kappa c_\nu^i)^2}{2\omega_i} \operatorname{cth} \frac{\omega_i}{2T}, \quad (4,2)$$

$W_T$  — фактор Дебая — Валлера. Для жестких молекул, когда  $e^{-W_T} \approx 1$ , задача сводится, как уже говорилось, к рассеянию свободной частицей с массой, обладающей тензорными свойствами. Это приближение, называемое также аппроксимацией тензора масс, было введено впервые Саксом и Теллером <sup>35</sup> и использовано при нахождении полных сечений рассеяния.

Результат Сакса и Теллера получается двойным интегрированием формулы (4,1) (при  $e^{-W_T} = 1$ ) по энергиям и углам. Однократное интегрирование (4,1) (по углам) дает сечение передачи энергии  $\dot{d}\sigma/d\varepsilon$ . Это сечение используется в прямых расчетах замедления и термализации нейтронов <sup>37</sup>. Вместе с тем выражение (4,1) имеет и самостоятельное значение, поскольку им описывается дважды дифференциальное сечение, представляющее наибольший интерес с точки зрения экспериментального изучения свойств молекул. Приведем это выражение к виду, удобному для численного счета. В диагональном представлении тензора  $\hat{m}_v^{-1}$  имеем для величины  $\kappa \hat{m}_v^{-1} \kappa$

$$\kappa \hat{m}_v^{-1} \kappa = \kappa^2 (r_1 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + r_2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + r_3 \cos^2 \theta), \quad (4,3)$$

где буквами  $r_1, r_2, r_3$  обозначены компоненты тензора  $\hat{m}_v^{-1}$  <sup>38</sup>. Компонента  $r_3$  соответствует передаче импульса по направлению вектора, соединяющего рассеивающий атом с центром тяжести молекулы ( $\theta$  — угол между этим направлением и направлением вектора  $\kappa$ ); поэтому  $r_3 = \frac{1}{M}$  ( $M$  — масса молекулы.) Для ряда молекул компоненты тензора  $\hat{m}_v^{-1}$  сведены в таблице.



Для любых двухатомных молекул  $r_1 = r_2 = \frac{1}{m_\nu}$  ( $\nu = 1, 2$ ), для линейных и сферических молекул  $r_1 = r_2 = I^{-1}b_\nu^2 + \frac{1}{M}$  ( $b_\nu$  — расстояние атома от центра тяжести молекулы). Третья компонента тензора  $r_3$ , равная

Значения компонент тензора  $\hat{m}_\nu^{-1}$  и его эффективных масс для атомов водорода в некоторых молекулах (в единицах  $m$ ;  $m$  — масса атома водорода)

Молекула	Компонента тензора $\hat{m}_\nu^{-1}$			Эффективная масса	
	$r_1$	$r_2$	$r_3$	по Когену $M_\nu^{(0)}$	по Кригеру и Нейкину $M_\nu$
CH <sub>4</sub>	0,438	0,438	0,0625	3,20	3,40
NH <sub>3</sub>	0,604	0,436	0,059	2,72	2,85
H <sub>2</sub> O	1	0,535	0,0555	1,85	2,06
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,39	0,151	0,036	5,2	5,81

$1/M$ , для легких атомов тяжелых молекул обычно много меньше первых двух. Поэтому в указанных случаях только две компоненты тензора  $\hat{m}_\nu^{-1}$  можно считать отличными от нуля. Имеется, однако, класс молекул и молекулярных групп (молекулы CH<sub>3</sub>J, NH<sub>3</sub>Br, группы CH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, входящие в состав более сложных молекул, и т. д.), характеризуемых одной осью вращения, которой отвечает небольшой момент инерции, и для которых только одну из компонент  $\hat{m}_\nu^{-1}$  можно считать отличной от нуля; она равна  $r_1 = I^{-1}b_\nu^2$  ( $I$  — момент инерции,  $b_\nu$  — расстояние от указанной оси). Спектр рассеяния нейтронов существенно зависит от соотношения между компонентами тензора  $\hat{m}_\nu^{-1}$ . Учитывая (4,3), получаем формулу

$$\frac{d^2\sigma_\nu}{d\varepsilon d\omega} = |F_\nu|^2 \frac{k'}{k} \left( \frac{m}{2\pi T \kappa^2} \right)^{1/2} f(\kappa, \varepsilon). \quad (4,4)$$

Для жестких молекул (т. е. при  $W_T = 0$ )

$$f(\kappa, \varepsilon) = \frac{1}{2\pi \sqrt{r_1^* (r_2 - r_3)}} \int \int \left[ (x + y) \left( \kappa^2 - \frac{x}{r_1^*} - \frac{y}{r_2^*} \right) \times \right. \\ \left. \times (x - \kappa^2 r_3) (y - \kappa^2 r_3) \right]^{-1/2} \exp \left[ -\frac{1}{2T} \frac{\left( \varepsilon - \frac{1}{2} (x + y) \right)^2}{(x + y)} \right] dx dy, \quad (4,5)$$

$$r_1^* = r_1 \left( 1 + \frac{r_3}{r_2} \right), \quad r_2^* = r_2 \left( 1 + \frac{r_3}{r_1} \right).$$

Область интегрирования определяется неравенствами

$$x, y \geq \kappa^2 r_3, \quad \frac{x}{r_1^*} + \frac{y}{r_2^*} \leq \kappa^2.$$

Формула (4,5) справедлива для жестких молекул произвольного типа.

При учете нулевых колебаний молекулы под знаком интеграла в (4,5) добавляется множитель, зависящий от формы и частот колебаний молекулы. Для молекулы типа H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S этот множитель имеет вид

$$I = \exp \left\{ -\frac{1}{2m\omega_1} \left( \kappa^2 - \frac{x}{r_1} - \frac{y}{r_2} \right) - \frac{1}{2m\omega_2} \frac{y}{r_2} \right\}. \quad (4,6)$$

Формула (4,5) для  $d^2\sigma/d\varepsilon d\omega$  и вытекающие из нее формулы для сечений  $d\sigma/d\varepsilon$  и  $\sigma(E_n)$  сложны для практического использования. Поэтому большое значение имеют различные получаемые из (4,1) аппроксимации.

В последние годы в рамках классического приближения для ротатора широкое распространение получил метод эффективной массы<sup>10</sup>, сущность которого сводится к следующему. При учете вращательных переходов молекулы для каждого ее атома вместо тензора масс  $\hat{m}_v$  вводится эффективная масса  $M_v^{(0)}$ , зависящая от ротационных свойств молекулы, но не зависящая от ориентации молекулы относительно  $\mathbf{x}$ .

Введение эффективной массы эквивалентно, очевидно, приближенному усреднению (4,1) по молекулярным ориентациям, что приводит к так называемому приближению одноатомного газа. Соответствующие этому приближению формулы для сечений  $d^2\sigma/d\varepsilon d\omega$  и  $d\sigma/d\varepsilon$  имеют вид

$$\left(\frac{d^2\sigma_v}{d\varepsilon d\omega}\right)_{\text{одн}} = |F_v|^2 \frac{m^2}{\mu_v^2} \frac{k'}{k} \left(\frac{M_v^{(0)}}{2\pi T k^2}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{M_v^{(0)}}{2T k^2} \left(\varepsilon - \frac{k^2}{2M_v^{(0)}}\right)^2\right], \quad (4,7)$$

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{m}{p} \frac{d\sigma}{dp},$$

$$\left(\frac{d\sigma}{dp}\right)_{\text{одн}} = \sigma_{v\infty} \frac{M_v^{(0)}}{4m} \frac{p}{p_0^2} \left\{ \operatorname{erf}(\theta p - \zeta p_0) \pm \operatorname{erf}(\theta p + \zeta p_0) + e^{\theta^2 p_0^2 - p^2} [\operatorname{erf}(\theta p_0 - \zeta p) \mp \operatorname{erf}(\theta p_0 + \zeta p)] \right\}. \quad (4,8)$$

В формуле (4,8)  $p_0$  и  $p$  выражены в единицах  $\sqrt{2mT}$ ; верхний знак отвечает  $p_0 > p$ , нижний  $p_0 < p$ ;  $\sigma_{v\infty} = 4\pi |F_v|^2 \frac{m}{\mu_v^2}$ ,

$$\theta = \frac{M_v^{(0)} + m}{2\sqrt{M_v^{(0)} m}}, \quad \zeta = \frac{M_v^{(0)} - m}{2\sqrt{M_v^{(0)} m}}, \quad \operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt,$$

$$\sigma = \sigma_{v\infty} \left[ \frac{M_v^{(0)}}{M_v^{(0)} + m} \right]^2 \frac{1}{\sqrt{\pi} \beta^2} \left[ \beta e^{-\beta^2} + (2\beta^2 + 1) \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf} \beta \right], \quad (4,9)$$

$$\beta = \left( \frac{M_v^{(0)} E_n}{mT} \right)^{1/2}.$$

При  $\beta \gg 1$ , т. е. при  $E_n \gg T$ , из (4,9) вытекает

$$\sigma = \sigma_{v\infty} \left[ \left( \frac{M_v^{(0)}}{M_v^{(0)} + m} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{m}{M_v^{(0)}} \left( \frac{M_v^{(0)}}{M_v^{(0)} + m} \right)^2 \frac{T}{E_n} + \dots \right]. \quad (4,10)$$

Существует два способа выбора эффективной массы, предложенных соответственно Когеном<sup>37</sup> и Кригером и Нелкином<sup>10</sup>. По определению Когена эффективная масса есть

$$[M_v^{(0)}]^{-1} = \langle n \hat{m}_v^{-1} n \rangle_{\Omega} \quad (4,11)$$

( $\mathbf{n}$  — произвольный единичный вектор). Такой выбор  $M_v^{(0)}$  во многих случаях не дает хорошего совпадения со строгой формулой Сакса и Теллера<sup>35</sup> для полного сечения рассеяния, которая получается непосредственно из основной формулы (4,1) интегрированием по  $d\varepsilon$  и  $d\omega$  и при  $E_n \gg T$  и  $W_T = 0$  имеет, в частности, следующий простой вид:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{v\infty}} = a + \frac{bT}{E_n}, \quad (4,12)$$

где

$$a = \langle (1 + \hat{\mathbf{n}}\hat{m}_v^{-1}\hat{\mathbf{n}})^{-2} \rangle_\Omega, \quad \frac{b}{a} = \frac{1}{2} \langle \hat{\mathbf{n}}\hat{m}_v^{-1}\hat{\mathbf{n}} (1 + \hat{\mathbf{n}}\hat{m}_v^{-1}\hat{\mathbf{n}})^{-2} \rangle_\Omega.$$

Ввиду этого Кригер и Нелкин<sup>10</sup> предлагают выбрать эффективную массу подгоночным образом, принимая в формулах (4,7), (4,8), (4,10) в качестве эффективной массы не (4,11), а другую величину  $\bar{M}_v$ , которая определяется так, чтобы формула (4,10) совпадала с (4,12). Сравнивая (4,10) с (4,12), находим

$$[\bar{M}_v]^{-1} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{M_v^{(1)}} + \frac{1}{M_v^{(2)}} \right], \quad (4,13)$$

где

$$a = \left( 1 + \frac{1}{M_v^{(1)}} \right)^{-2}, \quad \frac{b}{a} = \frac{1}{2} M_v^{(2)}.$$

Как видно из таблицы, эффективные массы  $M_v^0$  и  $\bar{M}_v$  заметно отличаются друг от друга.

Проявления нулевых колебаний при рассеянии нейтронов также можно учесть введением в (4,1) средней по ориентациям молекулы величины фактора Дебая—Валлера

$$\langle W_T \rangle_\Omega = \kappa^2 \sum_i \frac{(c_v^i)^2}{6\omega_i} \operatorname{cth} \frac{\omega_i}{2T} = \kappa^2 \gamma. \quad (4,14)$$

Тогда, как это можно показать путем простых преобразований, для учета нулевых колебаний в формуле (4,1) достаточно заменить температуру  $T$  и массу  $\bar{M}_v$  на  $T'$  и  $\bar{M}'_v$ :

$$T' = \zeta T, \quad \bar{M}'_v = \zeta \bar{M}_v, \quad (4,15)$$

и добавить множитель  $e^{-\rho^2}$  в формуле (4,7) и множитель  $e^{\rho^2}$  в формуле (4,8). Здесь

$$\zeta = (1 + 8\gamma \bar{M}_v T)^{-1/2}, \quad \rho = \frac{1 - \zeta}{2\zeta}.$$

Эксперименты по измерению полных сечений рассеяния, выполненные при помощи метода спектроскопии тепловых нейтронов, для большинства молекул находятся в хорошем согласии с теорией Кригера — Нелкина<sup>44, 45</sup>. Таковы эксперименты для метана  $\text{CH}_4$  (Мелконян<sup>46</sup>), этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$  (Мелконян<sup>46</sup>, Яник и др.<sup>47</sup>), аммиака  $\text{NH}_3$  (Яник и др.<sup>48</sup>, Руш и др.<sup>49</sup>), для молекул  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CF}_4$  (Мелконян<sup>46</sup>, Ферми и Маршалл<sup>51</sup>). Небольшие отклонения теории от эксперимента были обнаружены для молекул этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$  (они были отнесены, однако, за счет неопределенности частоты крутильных колебаний) и молекул  $\text{H}_2\text{S}$ . Более значительные различия (в пределах 20—30%) были обнаружены для молекул воды<sup>50</sup>. И хотя эксперименты для воды подвергаются сомнению со стороны ряда авторов<sup>43</sup>, наблюдаемые отклонения от эксперимента служат указанием на то, что модель Кригера — Нелкина не всегда применима даже для получения полных сечений рассеяния. И этот факт не случаен. Основные недостатки метода эффективной массы (вне зависимости от способа ее выбора) обусловлены некорректностью усреднения эффекта рассеяния по молекулярным ориентациям и проявляются наиболее заметно в том случае, когда компоненты тензора масс  $m_v$  существенно различны, так как в этом случае величина  $\hat{\mathbf{n}}\hat{m}_v^{-1}\hat{\mathbf{n}}$ , входящая в (4,1), заметно меняется при изменении ориентации молекулы. Как видно из

таблицы, из числа перечисленных выше молекул эта ситуация наиболее ярко выражена у молекул  $H_2O$  (аналогично у  $H_2S$ ).

На рис. 2 приведены кривые, полученные по методу Кригера — Нелкина (кривая 1) и путем строгого усреднения по молекулярным ориентациям (кривая 2). Как видно из рис. 2, различие между этими кривыми при  $E_n < T$  составляет примерно 10%. Кривая 2 лежит ближе к экспериментальным точкам<sup>50</sup>, однако полного согласия с ними все же нет. Таким образом, отмеченное в<sup>43, 44</sup> расхождение теории и эксперимента

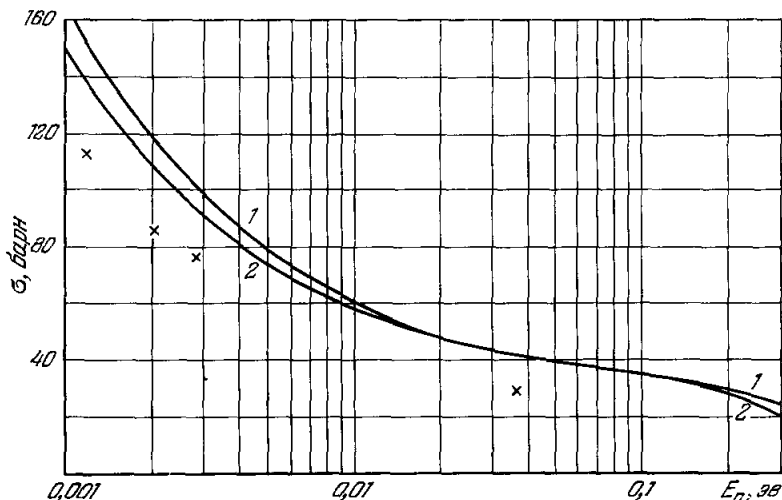


Рис. 2. Энергетическая зависимость полного сечения рассеяния нейтронов атомами водорода молекулы воды, рассчитанного на один атом водорода.

Кривая 1 получена по методу Кригера и Нелкина, заимствована из<sup>43</sup>; кривая 2 получена путем строгого усреднения по молекулярным ориентациям в формуле (4,1); × — экспериментальные точки Хейлота<sup>50</sup>.

только отчасти устраняется более точными расчетами. Следует отметить, что описанные в<sup>50</sup> эксперименты содержат небольшую систематическую ошибку<sup>43</sup>, которой, по-видимому, объясняется неполное совпадение наших строгих расчетов с результатами<sup>50</sup>. Нам представляется возможным, что отмеченный на примере  $H_2O$  эффект (отличие полных сечений от получающихся по Кригеру — Нелкину) является типичным для молекул с достаточно большим различием компонент тензора масс  $\hat{m}_V^{-1}$ ,  $r_1$  и  $r_2$ .

В применении к дифференциальным характеристикам рассеяния, таким, как  $d\sigma/d\varepsilon$ ,  $d\sigma/d\omega$  и  $d^2\sigma/d\varepsilon d\omega$ , недостатки метода эффективной массы проявляются еще более заметным образом. В этом можно убедиться простым сопоставлением формул (4,7), (4,8) с формулами, получаемыми строгим усреднением по молекулярным ориентациям, т. е. с формулой (4,4) и вытекающими из нее формулами для  $d\sigma/d\varepsilon$ .

При этом можно утверждать, что для сечения  $d^2\sigma/d\varepsilon d\omega$  метод эффективной массы вообще может не давать правильного результата. Это следует в особенности из сравнения (4,7) и (4,4) при  $T \rightarrow 0$ . Из (4,7) следует, что сечение рассеяния в этом случае пропорционально  $\delta$ -функции, аргументом которой является  $\varepsilon - \frac{\kappa^2}{2M_V(\omega)}$ , тогда как истинное сечение, как видно из (3,11), «размазано» по всей области  $\varepsilon < \kappa^2 r_1/2$ . При  $E_n \sim T$  (3,11) и (4,7) в какой-то мере сближаются, однако формула (4,7) имеет коли-

чественную точность лишь в том случае, когда компоненты  $m_{ij}^{-1}$  близки друг к другу. Вопрос о применимости приближения Кригера — Нелкина для сечения  $d^2\sigma/d\varepsilon d\omega$  обсуждался в работе Мак-Мурри и др. <sup>63</sup> на примере молекул метана, пропана и молекулы ОН. В ней показано, что для молекул метана и пропана это приближение дает неплохой результат (для молекул СН<sub>4</sub> ошибка составляет, по-видимому, не более 10%). В то же время для молекулы ОН это приближение является значительно более грубым.

Сечения  $d\sigma/d\varepsilon$ ,  $d\sigma/d\omega$  менее чувствительны к процедуре усреднения по молекулярным ориентациям. На рис. 3 приведены кривые  $d\sigma/dp$ , подсчитанные по формуле Кригера — Нелкина (4,8) и путем строгого усреднения по молекулярным ориентациям с помощью формулы (4,1) (кривая 2) для молекулы воды Н<sub>2</sub>О, т. е. для молекулы с сильно различающимися компонентами тензора масс. Возникающие ошибки в определении сечения  $d\sigma/d\varepsilon$  по методу эффективной массы составляют, таким образом, примерно 10—20%. Аналогичные заключения имеют место для ряда других молекул (см. <sup>9</sup>). Этим методом при определении сечений  $d\sigma/d\varepsilon$ ,  $d\sigma/d\omega$ , следовательно, нельзя пользоваться в тех случаях, когда требуется достаточно высокая точность результатов.

К числу молекулярных свойств, экспериментальное исследование которых представляется наиболее желательным, относятся: форма молекулярных колебаний, неизвестная для большинства молекул, некоторые особенности внутреннего строения молекул (ферми-резонанс, крутильные колебания, заторможенное вращение), особенности, связанные с наличием нескольких

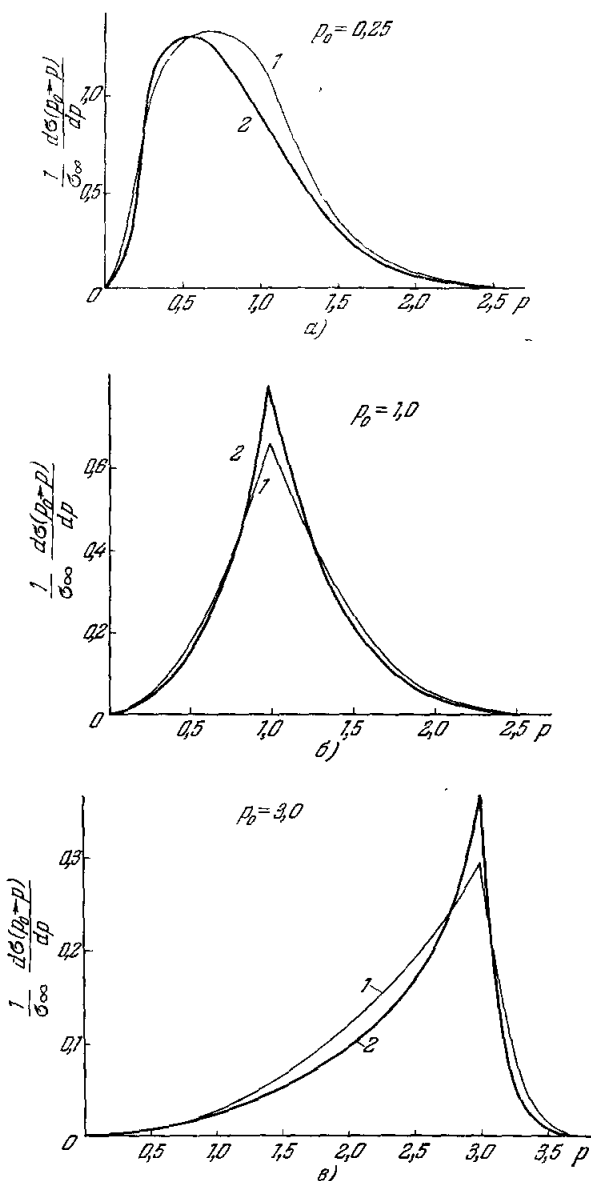


Рис. 3. Сечения  $d\sigma/dp$  ( $p = \sqrt{(E_n - \varepsilon)/T}$ ), отвечающие рассеянию нейтронов на атомах водорода молекулы воды при различных начальных энергиях  $E_n = p_0^2/2m$  нейтрона.

Кривая 1 получена по формуле (4,8); кривая 2 получена путем строгого усреднения по молекулярным ориентациям в формуле (4,1).  $p_0$  и  $p$  выражены в единицах  $\sqrt{2mT}$ .

положений равновесия, а также молекулярные взаимодействия в жидкостях и кристаллах.

При рассеянии тепловых нейтронов колебания молекул проявляются слабо. Соответствующие эффекты содержатся в функции  $W_T$  (см. (4,2), (4,1)), которая в области рассматриваемых здесь энергий  $\varepsilon < \omega$  должна быть меньше единицы, поскольку по порядку величины  $W_T \sim \varepsilon/\omega$ . Поэтому в круг вопросов, обсуждаемых в этом разделе, мы отнесем только особенности движения молекулярных групп, а также влияние агрегатного состояния вещества.

Наиболее просто осуществимы эксперименты по измерениям полных сечений рассеяния и угловых распределений рассеянных нейтронов. Об экспериментах для простых газовых молекул уже говорилось выше. Однако несомненно больший интерес представляют измерения для молекул в жидком и твердом состоянии вещества. Такие измерения были выполнены, например, для воды (Мелконян<sup>46</sup>, Хейллот<sup>50</sup>), жидкого аммиака  $\text{NH}_3$  (Ваник<sup>52</sup>), для молекул  $\text{HCOOH}$  и бензола в жидком состоянии (Хейллот<sup>50</sup>), а также для молекулярных групп  $\text{NH}_3\text{J}$ ,  $\text{NH}_3\text{Br}$  в поликристаллических веществах<sup>55</sup>. В свою очередь из числа этих экспериментов наиболее интересны проведенные рядом авторов<sup>50, 53</sup> исследования температурной зависимости сечений вблизи точек фазового перехода первого ряда. В этих точках обнаружено резко выраженное скачкообразное изменение величины сечения, что указывает на резкое изменение характера межмолекулярных взаимодействий при фазовом переходе.

Более полезную информацию о свойствах молекул дают эксперименты по измерению дважды дифференциальных сечений рассеяния  $d^2\sigma/d\varepsilon d\omega$ . Такие измерения появились совсем недавно, и число их невелико. Это эксперименты Рэндольфа и др.<sup>56</sup> для газового метана и ряд работ<sup>57-60</sup> для воды. На основании экспериментов по рассеянию нейтронов в воде Ларсон и Дальборг<sup>60</sup> вычислили в предположении о квазикристаллической структуре жидкости соответствующие спектры квазифононов. Оказалось, что эти спектры существенно зависят от температуры.

Недавно появились исследования (проведенные путем измерения сечений  $d^2\sigma/d\varepsilon d\omega$ ) динамики молекулярных групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  в различных молекулах и различных молекулярных средах<sup>61</sup>. По особенностям в сечениях (наличие или отсутствие пиков, изломов) авторы работы<sup>61</sup> делают определенные заключения о степени свободы вращений отдельных групп атомов. Подчеркнем, что приведенный здесь перечень экспериментальных работ носит далеко не полный характер. Исчерпывающим (на 1964 г.) образом они изложены в обзоре Яника, входящем в сборник<sup>43</sup>.

### § 5. Рассеяние нейтронов, сопровождающееся колебательным возбуждением молекулы

Общая формула, описывающая этот случай рассеяния, имеет вид (3,18), где  $W_K(\varepsilon_K)$  определено формулой (3,24). Эта формула допускает некоторые упрощения в следующих двух важных случаях.

Для молекулы с большим моментом инерции, таким, что  $Ib_v^{-2} \gg m_v$  ( $b_v$  — расстояние атома от центра тяжести молекулы), вращательные переходы не играют роли и задача сводится к случаю рассеяния нейтронов системой независимых гармонических осцилляторов, т. е.

$$\frac{d^2\sigma_v}{d\varepsilon d\omega} = |F_v|^2 \frac{m^2}{\mu_v^2} \frac{k'}{k} \langle W_K(\varepsilon) \rangle_\Omega; \quad (5,1)$$

$W_K$  дается формулой (3,24).

Как частный случай в (5,1) содержится модель изотропного или анизотропного осциллятора, изучавшаяся еще в первых работах Ферми <sup>23</sup> и других авторов <sup>30, 31</sup>. Если неравенство  $I b_v^{-2} \gg m_v$  не выполняется, процессы колебательного и вращательного возбуждения молекул идут одновременно. Поэтому необходимо их совместное рассмотрение. Мы обсудим этот случай при  $\omega, \varepsilon \gg T$ . Это довольно типичное для большинства молекул условие позволяет пренебречь тепловым движением молекул. Из (3,18) получаем в этом случае

$$\left( \frac{d^2 \sigma_v}{d\varepsilon d\omega} \right)_{n_\lambda} = |F_v|^2 \left( \frac{m}{\mu_v} \right)^2 \frac{k'}{k} \left\langle \delta \left( \varepsilon - \sum n_\lambda \omega_\lambda - \frac{1}{2} \chi \hat{m}_v^{-1} \chi \right) \times \right. \\ \left. \times \prod_\lambda \frac{1}{n_\lambda!} \left[ \frac{(\chi c_v^\lambda)^2}{2\omega_\lambda} \right]^{n_\lambda} e^{-\sum \frac{(\chi c_v^\lambda)^2}{2\omega_\lambda}} \right\rangle_\Omega. \quad (5,2)$$

Наиболее простой рецепт дальнейшего упрощения вычислений — введение средних по ориентациям молекулы величин:

$$[M_v^{(0)}]^{-1} = \langle n \hat{m}_v^{-1} \mathbf{n} \rangle_\Omega, \quad [M_v^\lambda] = \langle (\mathbf{n} c_v^\lambda)^2 \rangle_\Omega$$

( $\mathbf{n}$  — произвольный единичный вектор). Такой подход предлагался Нелкином <sup>65</sup> для расчета возбуждений колебаний молекулы воды (при одновременном учете теплового движения). При этом из (5,2) удастся в аналитическом виде получить сечение  $d\sigma/d\varepsilon$  и полное сечение колебательного возбуждения  $\sigma_{n_1, \dots, n_\lambda}$ . Поведение сечения  $\sigma_n$  в зависимости от энергии падающего нейтрона характеризуется следующей общей закономерностью: при увеличении энергии  $\sigma(E_n)$  растет (начиная с  $E_n \gg \frac{M+m}{M} \sum_\lambda n_\lambda \omega_\lambda$ ), достигает максимума примерно при значении

$$E_m = \frac{4mm_v}{(m+m_v)^2} E_n \sim \left( m_v \sum_\lambda \frac{1}{M_v^\lambda \omega_\lambda} \right)^{-1} \sum_\lambda n_\lambda$$

и затем плавно спадает до нуля при  $E_n \rightarrow \infty$ .

Ошибки, связанные с использованием этой процедуры, являются значительными даже при нахождении полных сечений колебательного возбуждения. Поэтому указанный подход неприемлем при анализе экспериментов по рассеянию нейтронов. Тот факт, что сечение рассеяния нейтронов в воде, вычисленное на основе этого метода, неплохо согласуется с экспериментом <sup>54, 43</sup>, отнюдь не опровергает этого утверждения, поскольку в полном сечении наблюдаются не отдельные переходы, а целая их совокупность и, кроме того, в рассмотренной области ( $E_n < 1$  эв) сами по себе эти переходы еще не играют существенной роли \*).

В области колебательных переходов молекулы в отличие от тепловой области в сечениях рассеяния непосредственно проявляются колебательные характеристики молекул (частоты и форма колебаний). Однако анализ сечений, основанный на формулах (3,18) и (5,2), очень сложен, поскольку для каждой молекулы требуются громоздкие численные расчеты, точнее, целые серии таких расчетов \*\*).

\*) Некоторые упрощения возможны также при классическом учете отдельных типов колебаний молекулы (Мак-Мурри <sup>62</sup>), а именно тех, для которых имеет место неравенство  $(\chi c_v^j)^2 \gg \omega_j$ . Однако это очень жесткое условие, поскольку для колебаний с малыми частотами коэффициенты  $(c_v^j)^2$  обычно малы.

\*\*) В этой связи отметим, что схема численного расчета полных сечений колебательного возбуждения молекул была предложена Мессиа <sup>36</sup> еще до появления общего формализма изложенной здесь теории.

Таким образом, спектроскопия медленных нейтронов (с энергиями  $E_n < 1_{\text{эВ}}$ ) как метод экспериментального изучения колебательных характеристик молекул, имеет ограниченные возможности.

Как мы увидим дальше, значительно более простая связь с колебательными характеристиками молекул устанавливается по спектрам рассеяния быстрых нейтронов.

### III. РАССЕЯНИЕ БЫСТРЫХ НЕЙТРОНОВ

#### § 6. Приближение свободной частицы, обладающей импульсным разбросом

Как уже указывалось, при больших передачах энергии все эффективные времена взаимодействия нейтрона с ядром малы по сравнению с периодом колебания молекулы, и, следовательно, химическая связь в этих условиях может проявляться только кинематически, за счет импульсного разброса, которым обладают атомы в молекуле. Математически идею о малости времени передачи энергии можно сформулировать двумя способами. Первый из них, развитый в работах <sup>66, 67</sup>, состоит в следующем. Оператор  $e^{iH_{\nu}t} e^{-iHt}$  (2,3) в соответствии с предположением о малости времени передачи энергии разлагается в ряд по степеням  $t$ , причем учитываются только старшие члены разложения. Найденное в работе <sup>67</sup> разложение имеет вид

$$e^{iH_{\nu}t} e^{-iHt} = e^{iR_{\nu}t} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^n}{n!} g_n, \quad g_0 = 1, \quad g_1 = L_{\nu}, \quad g_2 = \frac{1}{2} (L_{\nu}^2 + [H, L_{\nu}]). \quad (6,1)$$

Как уже отмечалось в работе <sup>42</sup>, формула (6,1) не может быть использована для нахождения дважды дифференциального сечения, определяемого (2,1), (2,3), так как при подстановке (6,1) в (2,3) появляются сингулярности (дельта-функция  $\delta(\varepsilon - R_{\nu})$  и ее производные). Поэтому определяемые формулами (6,1), (2,3) выражения для дважды дифференциального сечения можно использовать только как промежуточную формулу для вычисления полного сечения рассеяния  $\sigma(E_n)$ . В старшем приближении, сохраняя только первый член ряда в (6,1), находим таким образом

$$\sigma_{\nu} = \left\langle \int \sigma_{\nu 0}(\mathbf{p}_{\nu}) \Phi_i^2(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \right\rangle_T, \quad (6,2)$$

где  $\sigma_{\nu 0} = 4\pi |F_{\nu}|^2$  — сечение рассеяния нейтрона свободным ядром, обладающим импульсом  $\mathbf{p}_{\nu}$ . Полученная формула (6,2) для сечения рассеяния имеет, очевидно, тот же смысл, что и формула (2,5) для сечения поглощения нейтрона, — в обоих случаях мы имеем дело со средними по исходному состоянию молекулы от сечения взаимодействия нейтрона с ядром.

Последовательный вывод формул для дважды дифференциального сечения в рассматриваемых условиях может быть произведен путем разложения оператора  $e^{iH_{\nu}t} e^{-iHt}$  не по степеням  $t$ , а по степеням молекулярного гамильтониана  $H$ , т. е. грубо говоря, по обратному периоду молекулярных колебаний (который, напомним, в рассматриваемых условиях предполагается большим по сравнению с эффективным временем передачи энергии). Это разложение, включающее все члены первого порядка по  $H$ , имеет вид <sup>3, 76</sup>

$$e^{iH_{\nu}t} e^{-iHt} = e^{i(R_{\nu} + L_{\nu})t} \left\{ 1 + \frac{1}{2!} [H, L_{\nu}] (it)^2 + \frac{1}{3!} [[H, L_{\nu}], L_{\nu}] (it)^3 + \dots \right\}.$$



Подставляя это разложение в (2,3) и интегрируя по  $t$ , находим

$$\frac{d^2\sigma_v}{d\varepsilon d\Omega} = \frac{k'}{h} \left( \frac{m}{\mu_v} \right)^2 \{ \langle |F_v(\mathbf{p}_v)|^2 \delta(\varepsilon - R_v - L_v) \rangle + \langle |F_v(\mathbf{p}_v)|^2 h(\varepsilon - R_v - L_v) \rangle \}, \quad (6,3)$$

где через  $h$  обозначен оператор

$$h(z) = \frac{1}{2!} \delta^{(2)}(z) [H, L_v] - \frac{1}{3!} \delta^{(3)}(z) [[H, L_v], L_v] + \dots \\ \dots + (-1)^s \frac{1}{s!} \delta^{(s)}(z) \cdot \underbrace{[\dots [H, L_v] \dots L_v], L_v]}_s + \dots, \\ \delta^{(s)}(z) = \frac{d^s}{dz^s} \delta(z).$$

Первый член в (6,3) имеет прозрачный физический смысл: дважды дифференциальное сечение рассеяния нейтрона химически связанным ядром есть результат усреднения дифференциального сечения рассеяния нейтрона свободным ядром  $|F_v(\mathbf{p}_v)|^2$  по импульсному разбросу, которым он обладает в молекуле. (Закон сохранения энергии и импульса при столкновении учитывается при этом аргументом дельта-функции  $(\varepsilon - R_v - L_v)$ .) Поэтому получающееся выражение естественно назвать приближением свободной частицы, обладающей импульсным разбросом. Второй член в (6,3) характеризует конечность времени передачи энергии. Его учет существенно улучшает в некоторых случаях точность приближения, даваемого первым членом.

Отметим, что согласно (6,3) усреднение по импульсному разбросу равносильно введению некоторого эффективного импульса, проявляющегося при столкновении, который определяется соотношением  $\varepsilon - R_v - L_v = 0$ , т. е. имеет порядок  $\bar{p}_v = \sqrt{m_v}(\varepsilon - R_v)/\sqrt{R_v}$ . Отсюда следует, что в условиях большой передачи энергии все сделанные ранее оценки, характеризующие роль связи при рассеянии и роль переменности амплитуд  $F_v$  (см. § 1), необходимо модифицировать следующим образом. Поправка (1,13), учитывающая конечность времени взаимодействия нейтрон — ядро, равна по порядку величины

$$\frac{\bar{p}_v^2}{m_v} \frac{d \ln F}{dE} \sim \zeta^2 \frac{\bar{\omega}_v}{\Gamma}, \quad \zeta = \frac{\varepsilon - R_v}{\sqrt{\bar{\omega}_v R_v}};$$

поправка на конечность времени передачи энергии (второй член в формуле (6,3)) равна примерно  $\sqrt{\bar{p}_v^2/R_v m_v} \sim \zeta \sqrt{\bar{\omega}_v/R_v}$ , а поправка на переменность амплитуды (1,14)

$$(\varepsilon - R_v) \frac{d \ln F_v}{dE} \sim \zeta \frac{\sqrt{R_v \bar{\omega}_v}}{\Gamma}.$$

Легко видеть, что все эти поправки малы при углах рассеяния, близких к углу  $\vartheta_0$ , отвечающему столкновению нейтрона с первоначально покоящимся ядром и определяемому соотношением  $\varepsilon = R_v(\vartheta_0)$ . Они возрастают с увеличением  $|\vartheta - \vartheta_0|$ , поскольку при этом возрастает фактор  $\zeta$ . Поэтому можно сказать, что условия применимости всех выведенных на основе (6,3) формул ухудшаются при больших отклонениях  $\vartheta$  от  $\vartheta_0$ . Это обстоятельство, однако, несущественно, поскольку, как видно из дальнейшего, при больших  $|\vartheta - \vartheta_0|$  сечения  $d^2\sigma/d\varepsilon d\Omega$  экспоненциально малы.

§ 7. Случай потенциального  
нейтронно-ядерного рассеяния

а) Общие формулы для дважды дифференциальных сечений. Для всех не слишком тяжелых ядер нейтронно-ядерное рассеяние является в рассматриваемой области энергий потенциальным, и, следовательно, амплитуды  $F_v$  можно считать постоянными. Поэтому этот случай заслуживает особого рассмотрения.

Итак, положим  $F_v = \text{const}$  и рассмотрим старший член в (6,3). Будем по-прежнему определять волновую функцию начального состояния формулой (3,2), не предполагая, однако, что  $\psi_K$  обязательно соответствует приближению системы независимых гармонических осцилляторов. Квантовомеханическое усреднение в (6,3) можно записать теперь в виде

$$\int \psi_{\Pi}^* \psi_{\text{B}}^* \psi_{\text{K}}^* \delta(\varepsilon - R_v - L_v) \psi_{\Pi} \psi_{\text{B}} \psi_{\text{K}} d\mathbf{R}_0 d\Omega du, \quad (7,1)$$

где  $\mathbf{R}_0$  — радиус-вектор центра инерции молекул,  $\mathbf{u}$  — совокупность колебательных координат,  $\Omega$  — совокупность углов, определяющих ориентацию молекул. Дальнейшие рассуждения аналогичны используемым при выводе формул (3,13), (3,17). Именно считая, что температуры достаточно велики, так что для  $\psi_{\text{B}}$  можно использовать квазиклассическое представление, сводим написанный выше матричный элемент (7,1) к  $\int \psi_{\text{K}}^* \delta(\varepsilon - R_v - L_v) \psi_{\text{K}} du \frac{d\Omega}{4\pi}$ , т. е. остается только интегрирование по  $\mathbf{u}$  и усреднение по угловым ориентациям молекулы. Представим скорость  $v$ -го атома в молекуле в виде  $\mathbf{v}_v = \mathbf{V}_M + [\Omega, \mathbf{b}_v] + \dot{\mathbf{u}}_v$  (см. (3,2)). Входящую в (6,3) дельта-функцию можно записать тогда в виде

$$\delta(\varepsilon - R_v - L_v) = \int \delta(E_{\Pi} - \kappa \mathbf{V}_M) \delta(E_{\text{B}} - [\Omega \mathbf{b}_v] \kappa) \delta(E_{\text{K}} - \kappa \dot{\mathbf{u}}_v), \quad (7,2)$$

$$\delta(\varepsilon - R_v - E_{\Pi} - E_{\text{B}} - E_{\text{K}}) dE_{\Pi} dE_{\text{B}} dE_{\text{K}}.$$

Таким образом,

$$\langle \delta(\varepsilon - R_v - L_v) \rangle = \left\langle \int W_{\Pi}(E_{\Pi}) W_{\text{B}}(E_{\text{B}}) W_{\text{K}}(E_{\text{K}}) \times \right.$$

$$\left. \times \delta(\varepsilon - R_v - E_{\Pi} - E_{\text{B}} - E_{\text{K}}) dE_{\Pi} dE_{\text{B}} dE_{\text{K}} \right\rangle_{\Omega};$$

множители  $W_{\Pi}$ ,  $W_{\text{B}}$ ,  $W_{\text{K}}$  содержат усреднение по поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы:

$$W_{\Pi} = N_{\Pi}^{-1} \int e^{-\frac{M \mathbf{V}_M^2}{2T}} \delta(E_{\Pi} - \kappa \mathbf{V}_M) d\mathbf{V}_M = \left( \frac{M}{2\pi T \kappa^2} \right)^{1/2} e^{-E_{\Pi}^2 / \alpha_{\Pi}^2}, \quad (7,3)$$

$$\alpha_{\Pi}^2 = \frac{2T \kappa^2}{M}, \quad N_{\Pi} = \int e^{-M \mathbf{V}_M^2 / 2T} d\mathbf{V}_M,$$

$$W_{\text{B}} = N_{\text{B}}^{-1} \int e^{-\frac{L I^{-1} L}{2T}} \delta(E_{\text{B}} - \kappa [\Omega \mathbf{b}_v]) d\mathbf{L} = (\pi \alpha_{\text{B}}^2)^{-1/2} e^{-E_{\text{B}}^2 / \alpha_{\text{B}}^2}, \quad (7,4)$$

$$\alpha_{\text{B}}^2 = 2T \kappa \hat{R}_v \kappa, \quad N_{\text{B}} = \int e^{-\frac{L I^{-1} L}{2T}} d\mathbf{L}$$

( $R_v$  — введенный ранее (§ 3) тензор масс),

$$W_{\text{K}} = \langle \delta(E_{\text{K}} - \kappa \dot{\mathbf{u}}_v) \rangle.$$

Отсюда следует, что

$$\langle \delta(\varepsilon - R_v - L_v) \rangle = \left\langle \frac{1}{\sqrt{\pi (\alpha_{\Pi}^2 + \alpha_{\text{B}}^2)}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(\varepsilon - R_v - E_{\text{K}})^2}{\alpha_{\Pi}^2 + \alpha_{\text{B}}^2}} W_{\text{K}}(E_{\text{K}}) dE_{\text{K}} \right\rangle_{\Omega}. \quad (7,5)$$

б) Случай гармонических колебаний. Дальнейшая детализация (7,5) требует использования предположений о характере колебательных движений. Если колебания всех атомов в основном и возбужденных состояниях являются гармоническими, то можно принять (см. § 3)

$$u_v = \sum_{i=1}^s c_v^i q_i, \quad \dot{u}_v = \sum_{i=1}^s c_v^i P_i, \quad \Psi_K = \prod_{i=1}^s \varphi_i(P_i),$$

где  $q_i, P_i$  — нормальные координаты и импульсы,  $s$  — число колебательных степеней свободы, и, следовательно,

$$W_K = \int \prod_{i=1}^s W_K^{(i)}(E_K^{(i)}) \delta\left(E_K - \sum_i E_K^{(i)}\right) dE_K^{(i)},$$

$$W_K^{(i)} = \sum_{n=0}^{\infty} (N_n^i)^{-1} e^{-\frac{n\omega_i}{T}} \int |\varphi_n^{(i)}(P_i)|^2 \delta(E_K^{(i)} - \kappa c_v^i P_i) dP_i =$$

$$= \int \Phi_B^i \delta(E_K^{(i)} - \kappa c_v^i P_i) dP_i,$$

где

$$\Phi_B^i = \sum_{n=0}^{\infty} (N_n^i)^{-1} e^{-\frac{n\omega_i}{T}} |\varphi_n^{(i)}(P_i)|^2 = \left(\pi\omega_i \operatorname{cth} \frac{\omega_i}{2T}\right)^{-1/2} \exp\left(-\frac{P_i^2}{\omega_i \operatorname{cth} \frac{\omega_i}{2T}}\right)$$

— распределение Блоха для импульсов гармонического осциллятора<sup>68</sup>. Таким образом, находим

$$W_K^{(i)} = \frac{1}{\sqrt{\pi\alpha_K^{(i)}}} \exp\left(-\frac{E_K^{(i)}}{(\alpha_K^{(i)})^2}\right), \quad (\alpha_K^{(i)})^2 = (\kappa c_v^i)^2 \operatorname{cth} \frac{\omega_i}{2T}.$$

Подставляя эти определения в (7.5) и интегрируя по  $dE_K = \prod_{i=1}^s dE_K^{(i)}$ , имеем окончательно

$$\frac{d^2\sigma_v}{d\varepsilon d\Omega} = |F_v|^2 \left(\frac{m}{\mu_v}\right)^2 \frac{k'}{k} \left\langle \frac{1}{\sqrt{\pi\alpha^2}} e^{-\frac{(\varepsilon - R_v)^2}{\alpha^2}} \right\rangle_{\Omega}, \quad (7,6)$$

где

$$\alpha^2 = \alpha_n^2 + \alpha_R^2 + \alpha_K^2 = \sum_{i=1}^s (\kappa c_v^i)^2 \omega_i \operatorname{cth} \frac{\omega_i}{2T} + 2T\kappa\hat{m}_v^{-1}\kappa. \quad (7,6')$$

Вводя единичный вектор  $\mathbf{n} = \kappa/\kappa$ , можно представить величину  $\alpha^2$  также в виде

$$\alpha^2 = 2R_v\omega_v(\mathbf{n}), \quad \omega(\mathbf{n}) = m_v \left[ \sum_i (c_v^i \mathbf{n})^2 \omega_i \operatorname{cth} \frac{\omega_i}{2T} + 2T\mathbf{n}\hat{m}_v^{-1}\mathbf{n} \right].$$

Отметим, что при  $T \gg \omega_i$  ( $i = 1, \dots, s$ )  $\omega_v(\mathbf{n}) = 2T$ . Единичный вектор  $\mathbf{n}$ , принимающий произвольные направления в пространстве, фактически определяет ориентацию молекулы. Поэтому усреднение по ориентациям молекулы равносильно интегрированию по компонентам вектора  $\mathbf{n}$ .

Следует отметить, что формула (7,6), выведенная в предположении, что температуры достаточно велики, фактически справедлива и при низких температурах, меньших вращательных энергий. Это объясняется тем, что при низких температурах вращение молекул вообще не играет роли при рассеянии нейтронов, т. е. при  $T \rightarrow 0$  можно принять в (7,6')

просто  $\alpha_n^2 = \alpha_B^2 = 0$ . Единственным исключением в этом отношении являются двухатомные молекулы, для которых при  $T \rightarrow 0$  имеет место своеобразная аномалия (см. ниже).

Формулу (7,6) легко модифицировать также на случай, когда вращения молекул и их поступательное движение являются не свободными, как предполагалось при ее выводе, а заторможенными (такая ситуация имеет место в жидкостях и молекулярных кристаллах). Если принять, что заторможенное вращение и поступательное движение характеризуются гармоническими осцилляциями, то, повторяя изложенные выше рассуждения, получаем прежнее выражение для  $d^2\sigma/d\varepsilon d\omega$ , т. е. формулу (7,6), с той единственной разницей, что в ней  $\alpha_B^2$  имеет теперь вид  $\alpha_B^2 = \omega_t \text{cth} \left( \frac{\omega_t}{2T} \right) \kappa \hat{R}_v \kappa$ , где  $\omega_t$  — частота ориентационных колебаний, а  $\alpha_n^2 = \omega_n \text{cth} \left( \frac{\omega_n}{2T} \right) \frac{\kappa^2}{M}$ , где  $\omega_n$  — частота трансляционных колебаний.

При  $\omega_t \gg T$ ,  $\alpha_B^2 = \omega_t \kappa \hat{R}_v \kappa$ , а при  $\omega_n \gg T$  имеем прежнее выражение для  $\alpha_n^2$  (7,4) (аналогично для  $\alpha_n^2$ ). Отметим также, что поправки к формуле (7,6), связанные с наличием оператора  $\hbar (\varepsilon - R_v - L_v)$  в (6,3), в том случае, когда колебания в молекуле являются вполне гармоническими, также имеют сравнительно простой вид. Их подробный расчет приведен в работе <sup>3</sup>.

Обсудим более подробно формулу (7,6). Введем такую систему координат с центром в  $\nu$ -м атоме, в которой величина  $\omega_\nu(\mathbf{n})$ , определяемая (7,6) и являющаяся квадратичной функцией проекции единичного вектора, имеет канонический вид (т. е. если задать эти проекции как  $\cos\theta$ ,  $\sin\theta \sin\varphi$ ,  $\sin\theta \cos\varphi$  ( $\theta, \varphi$  — сферические углы), то в общем случае

$$\omega = \omega^{(1)} \cos^2 \theta + \omega^{(2)} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + \omega^{(3)} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi,$$

где  $\omega^{(1)}$ ,  $\omega^{(2)}$ ,  $\omega^{(3)}$  — сложные функции компонент амплитудных векторов и компонент тензоров масс). Результат интегрирования в (7,6) по  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$  удается представить с помощью универсальной функции  $f(\rho^2, p, q)$ :

$$\frac{d^2\sigma_\nu}{d\varepsilon d\omega} = |F_\nu|^2 \left( \frac{m}{\mu_\nu} \right)^2 \frac{k'}{k} \frac{1}{\sqrt{2\pi R_\nu \omega^{(1)}}} f(\rho^2, p, q), \quad (7,7)$$

$$\rho^2 = \frac{(\varepsilon - R_\nu)^2}{2R_\nu \omega^{(1)}}, \quad p = \frac{\omega^{(2)}}{\omega^{(1)}}, \quad q = \frac{\omega^{(3)}}{\omega^{(1)}}$$

(предполагается, что  $\omega^{(1)} > \omega^{(2)} > \omega^{(3)}$ ), где

$$f(\rho^2, p, q) = \frac{1}{\pi} \int_1^{1/q} dt \frac{e^{-\rho^2 t}}{t} \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{(1-p)(1-qt)}} K \left( \sqrt{\frac{(p-q)(t-1)}{(1-p)(1-qt)}} \right), & 1 \leq t \leq \frac{1}{p}, \\ \frac{1}{\sqrt{(p-q)(t-1)}} K \left( \sqrt{\frac{(1-p)(1-qt)}{(p-q)(t-1)}} \right), & \frac{1}{p} \leq t \leq \frac{1}{q}. \end{cases}$$

$K(x)$  — полный эллиптический интеграл первого рода.

В случае линейных молекул имеется только два выделенных направления в молекуле — вдоль оси молекулы и перпендикулярное к ней. Поэтому в этом случае  $\omega_\nu = \omega^{(1)} \cos^2 \theta + \omega^{(2)} \sin^2 \theta$ . Для двухатомных молекул величины  $\omega^{(1)}$ ,  $\omega^{(2)}$  имеют смысл

$$\omega_{1,2}^{(1)} = \frac{m_{2,1}}{M} \omega \text{cth} \frac{\omega}{2T} + 2 \frac{m_{1,2}}{M} T, \quad \omega_{1,2}^{(2)} = 2T.$$

Соответственно для линейных молекул функция  $f$  в (7,7) заменяется на

$$f(\rho^2, p) = \frac{1}{\sqrt{2(1-p)}} \int_0^{1/p} \frac{e^{-\rho^2 t}}{t \sqrt{1-pt}} dt, \quad p = \frac{\omega^{(2)}}{\omega^{(1)}}. \quad (7.8)$$

При  $\rho = 0$  (рассеяние на угол  $\theta_0$ , отвечающее столкновению нейтрона с покоящимся ядром) функция  $f(0, p)$  имеет максимум, равный

$$f(0, p) = \frac{1}{2 \sqrt{1-p}} \ln \left( \frac{1 + \sqrt{1-p}}{1 - \sqrt{1-p}} \right) \approx \frac{1}{2} \ln \frac{2}{p} \quad \text{при } p \rightarrow 0; \quad (7.9)$$

в случае двухатомных молекул при достаточно низких температурах

$$p = \frac{m_{1,2}}{M} \frac{2T}{\omega} \ll 1.$$

Следовательно, сечение рассеяния на угол  $\theta_0$  может достигать при  $T \rightarrow 0$  высоких значений:

$$\frac{d^2 \sigma_{1,2}(\theta_0)}{d\epsilon d\Omega} = |F_{1,2}|^2 \left( \frac{m}{\mu_{1,2}} \right)^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi R_{1,2} \omega^{(1)}}} \ln \left( \frac{\omega}{2T} \frac{M}{m_{2,1}} \right). \quad (7.10)$$

Отмеченная аномалия имеет место в области углов порядка  $|\theta - \theta_0| \sim \sim \left( \frac{m\omega}{\chi^2} p \ln \frac{1}{p} \right)^{1/2}$ . Формула (7,10) становится неприменимой при очень низких температурах, меньших вращательных. С другой стороны, в жидкостях учет заторможенного вращения, производимый таким же способом, как в п. 7а, приводит к тому, что в формуле (7,10) аргумент логарифма заменяется на  $\omega/\omega_t$ , где  $\omega_t$  — частота ориентационных колебаний. Пример расчета по формуле (7,6)\*) углового распределения нейтронов, рассеянных атомами водорода молекул воды, представлен на рис. 4. Отметим, что угловой разброс оказывается достаточно широким, т. е. хорошо наблюдаемым, и существенно зависит от температуры.

Дифференциальное сечение рассеяния быстрых нейтронов (7,6) содержит важнейшие характеристики молекул: частоты  $\omega_i$  молекулы и амплитудные векторы  $\mathbf{c}_v^i$ , непосредственно связанные с силовыми постоянными (см. § 3). Обсудим вопрос о возможности определения компонент амплитудных векторов по спектрам рассеяния быстрых нейтронов (считая, что частоты молекулы, а также ее геометрия заданы) для общего случая молекулы, состоящей из  $N$  различных атомов. Эксперимент позволяет определять спектры рассеяния нейтронов на каждом из отдельных атомов, поскольку углы, которым отвечают максимумы угловых распределений рассеянных нейтронов, определяемые соотношением

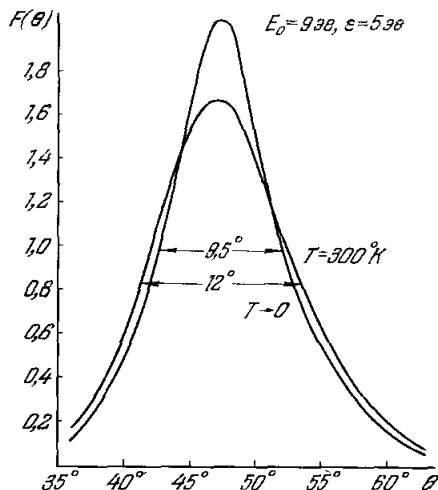


Рис. 4. Угловая зависимость сечения  $d^2 \sigma / d\epsilon d\Omega$  рассеяния быстрых нейтронов на атомах водорода молекул воды для двух различных температур.

Сечение рассчитано по формуле (7,6) и дается в единицах  $4 |F_H|^2 \frac{k'}{k} \left( \frac{1}{4\pi T^3} \right)^{1/2}$ .

$E_0$  — начальная энергия нейтрона.

\*) График на рис. 4 построен с учетом поправки  $\langle \hbar(\epsilon - R_v - L_v) \rangle$  в (6,3).

$\varepsilon = R_\nu(\Phi_0)$ , существенно зависят от масс рассеивающих атомов и поэтому хорошо разделены. Используя формулу (7,7), можно по спектрам рассеянных нейтронов определить для каждого атома величины  $\omega^{(1)}$ ,  $\omega^{(2)}$ ,  $\omega^{(3)}$ , т. е. получить всего  $3N$  соотношений, связывающих компоненты амплитудных векторов, число которых равно  $3sN$ . Учитывая, что компоненты амплитудных векторов связаны соотношениями (3,22), а также соотношениями, вытекающими из закона сохранения импульса и момента импульса (см. § 3 и <sup>40</sup>, стр. 19), число которых равно в общем случае  $3N + 6s$ , приходим к выводу, что использование дополнительных соотношений между компонентами амплитудных векторов, получаемых по данным нейтронных измерений, достаточно для полного определения всех компонент амплитудных векторов, а следовательно, всего набора силовых постоянных для общего случая трехатомных молекул. Для более

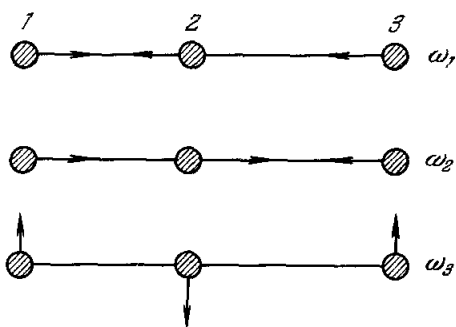


Рис. 5. Геометрия колебаний линейной трехатомной молекулы.

сложных молекул необходимо производить измерения при разных температурах, которым отвечают существенно различные величины  $\omega^{(1)}$ ,  $\omega^{(2)}$ ,  $\omega^{(3)}$ . Использование элементов симметрии молекул обычно сильно упрощает такого рода анализ. Например, для линейных трехатомных молекул  $X_1X_2X_3$  достаточно произвести измерение максимума углового распределения (при данной переданной энергии  $\varepsilon$ ), описываемого формулой (7,9), чтобы определить величины трех силовых постоянных  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$ , характеризующих соответственно продольные колебания по

связям  $X_1X_2$ ,  $X_2X_3$  и взаимодействие этих двух колебаний (рис. 5). Действительно, считая величину  $\omega^{(2)}$  (однозначно определяемую частотой поперечных колебаний) известной, можно по измеренной величине  $d^2\sigma(\Phi_0)/d\varepsilon d\Omega$  для рассеяния на одном из атомов (например,  $X_1$ ) найти частоту  $\omega^{(1)}$  с помощью формулы (7,6):

$$\omega^{(1)} = \omega_1 \operatorname{cth} \frac{\omega_1}{2T} [c_1^{(1)}]^2 + \omega_2 \operatorname{cth} \frac{\omega_2}{2T} [c_1^{(2)}]^2.$$

где  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $c_1^{(1)}$ ,  $c_1^{(2)}$  — частоты продольных колебаний и амплитудные векторы, отвечающие двум типам продольных колебаний. Учитывая теперь соотношения (3,22)

$$[c_1^{(1)}]^2 + [c_1^{(2)}]^2 = \frac{1}{m_1} - \frac{1}{M}$$

и соотношения, вытекающие из закона сохранения импульса (<sup>40</sup>, стр. 28),

$$m_1 c_1^{(1)} - m_2 c_2^{(1)} - m_3 c_3^{(1)} = 0, \quad m_1 c_1^{(2)} + m_2 c_2^{(2)} - m_3 c_3^{(2)} = 0,$$

находим  $c_1^{(1)}$ ,  $c_1^{(2)}$ ,  $c_2^{(1)}$ ,  $c_2^{(2)}$ ,  $c_3^{(1)}$ ,  $c_3^{(2)}$ , а по ним с помощью уравнений (3,21) определяем силовые постоянные. Удобным примером рассмотренного типа молекул является молекула OCS, для которой силовые постоянные  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$  неизвестны. В случае молекул типа  $X_1X_2X_1$  (например, CO<sub>2</sub>) анализ еще проще, однако в этом случае есть только две силовые постоянные продольных колебаний, которые однозначно определяются продольными частотами. Следует подчеркнуть, что в настоящее время отсутствует общий экспериментальный метод определения силовых постоянных молекул и они обычно находятся или путем несовершенных теоретических

расчетов, или по частотам молекул с помощью грубого приближения валентных сил (<sup>40</sup>, стр. 163). Поэтому разработка метода их определения средствами нейтроноскопии имела бы большое значение для квантовой химии.

в) Э ф ф е к т ы а н г а р м о н и ч н о с т и в н у т р и м о л е к у л я р н ы х к о л е б а н и й. В некоторых случаях, представляющих большой интерес, колебательное движение атома, отвечающее одной или несколькими степеням свободы, является существенно ангармоническим. Так обстоит дело, в частности, для молекул NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, характеризующихся инверсионным удвоением уровней. В таких молекулах колебания атома N или P относительно плоскости H<sub>3</sub> происходят в сложном потенциале, получающемся наложением двух парабол, разделенных потенциальным барьером, высота которого в случае NH<sub>3</sub> составляет  $D = 2076 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 40 из <sup>40</sup>). При низких температурах  $T \ll D$  колебания атома N являются гармоническими и сечение рассеяния нейтронов атомом N описывается прежней формулой (7,6). С другой стороны, при температурах порядка тысячи градусов атом N совершает сложное движение, переходя от одного положения равновесия в другое. Приближенно такое внутримолекулярное движение атомов можно описать с помощью упрощенной модели, согласно которой одно из нормальных колебаний атома N (перпендикулярное к плоскости H<sub>3</sub>) происходит в вышеуказанном сложном потенциале, а все прочие нормальные колебания остаются гармоническими.

Другим примером частично гармонических внутримолекулярных колебаний является заторможенное вращение групп атомов внутри молекул. Простейший случай этого явления имеет место для молекулы CH<sub>3</sub>OH (см. <sup>43</sup>). В этой молекуле атом H гидроксила двигается относительно связи CO в сложном потенциале, имеющем три минимума. Если температура невелика, то можно считать, что колебания атома H гидроксила происходят гармонически вблизи одного из этих трех положений равновесия. Если же температура достаточно велика (порядка нескольких сотен градусов Цельсия), то этот атом совершает сложное периодическое движение, вращаясь относительно связи CO. При этих условиях можно опять воспользоваться упрощенной моделью, согласно которой все колебания являются гармоническими, за исключением одного, которому отвечает движение атома H гидроксила в плоскости, перпендикулярной к связи CO. Легко получить формулу для сечения  $d^2\sigma/d\epsilon d\Omega$ , отвечающую вышеуказанным молекулярным моделям, характеризующимся одной негармонической степенью свободы.

Действительно, повторяя рассуждения, проведенные при выводе формулы (7,3), и считая одну степень свободы ( $j$ -ю) негармонической, получаем формулу, охватывающую оба обсуждавшихся выше случая:

$$\frac{d^2\sigma_v}{d\epsilon d\Omega} = |F_v|^2 \left(\frac{m}{\mu v}\right)^2 \frac{k'}{k} \left\langle \frac{1}{\sqrt{\pi a^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{(\epsilon - R_v - E_K^{(j)})^2}{a^2} \right] W_j(E_K^i) dE_K^i \right\rangle_{\Omega}, \quad (7,11)$$

где

$$\bar{a}^2 = \sum_{i=1}^s (\kappa c_v)^2 \omega_i \operatorname{cth} \left( \frac{\omega_i}{T} \right) + 2T \kappa \hat{m}_v^{-1} \kappa$$

(символ означает, что пропущен  $j$ -й член суммы),

$$W_j(E_K^i) = \left\langle \int \varphi_j^*(\mathbf{p}_j) \delta \left( E_K^i - \frac{\kappa \mathbf{p}_j^2}{m_v} \right) \varphi_j(\mathbf{p}_j) d\mathbf{p}_j \right\rangle_T,$$

$\Phi(p_j)$  — импульсное распределение, отвечающее движению по  $j$ -й («негармонической») координате. Формула (7,11) может быть использована для определения характеристик негармонических потенциалов, обсуждавшихся выше, по спектрам рассеянных быстрых нейтронов.

Ангармонизм внутримолекулярных колебаний проявляется также в своеобразном явлении ферми-резонанса, снимаем вырождение у двух близких друг к другу энергетических колебательных состояний многоатомной молекулы, которым отвечают гармонические колебательные волновые функции  $\psi_1$  и  $\psi_2$ . В результате снятия вырождения возникает смесь этих состояний  $\psi' = a\psi_1 + b\psi_2$ ,  $\psi'' = b\psi_1 - a\psi_2$ , где  $a$ ,  $b$  — параметры, определяемые ангармонизмом. Расчет <sup>6</sup> сечения рассеяния быстрых нейтронов с учетом ферми-резонанса сводится к замене  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  на  $\psi'$ ,  $\psi''$  при описанном выше (п. 7а) суммировании по колебательным состояниям молекулы и приводит к появлению в формуле (7,6), которую можно записать в виде

$$\frac{d^2\sigma_v}{d\varepsilon d\Omega} = |F_v|^2 \left(\frac{m}{\mu_v}\right)^2 \frac{k'}{k} \langle W \rangle_\Omega,$$

дополнительного члена  $\Delta W$ , т. е.

$$\frac{d^2\sigma_v}{d\varepsilon d\Omega} = |F_v|^2 \left(\frac{m}{\mu_v}\right)^2 \frac{k'}{k} \langle W + \Delta W \rangle_\Omega.$$

Как можно показать <sup>6</sup>, по порядку величины

$$\frac{\Delta W}{W} \sim (1 - e^{-\frac{E_1}{T}}) e^{-\frac{E_1}{T}} b^2,$$

где  $E_1$  — энергия возбуждения молекулы, отвечающая нерасщепленному колебательному уровню. Наличие дополнительного члена  $\Delta W$  приводит к появлению легко наблюдаемой асимметрии в угловых распределениях рассеянных нейтронов относительно угла  $\theta_0$ , определяемого равенством  $\varepsilon = R_v(\theta)$ . В случае ферми-резонанса у молекулы  $\text{CO}_2$  (снятие вырождения уровней 100 и 020), как показывают оценки <sup>6</sup>, при  $T \approx E_1 = 0,16 \text{ эв}$   $\Delta W/W \approx 0,1$ , т. е. этот эффект является вполне наблюдаемым.

г) Сечение передачи энергии. В связи с важной ролью, которую играет сечение передачи энергии  $d\sigma/d\varepsilon$  в теории замедления нейтронов, исследуем его поведение в рассматриваемой области высоких начальных энергий нейтронов. На основании (7,6), интегрируя по всем углам рассеяния, находим с точностью до экспоненциально малых величин

$$\frac{d\sigma_v}{d\varepsilon} = \frac{\sigma_{v0}}{E_m} w(\varepsilon), \quad w(\varepsilon) = \frac{1}{2} \left\langle 1 + \operatorname{erf} \left[ a \left( \frac{k'}{k} - \delta \right) \right] \right\rangle_\Omega, \quad (7,12)$$

где

$$a = \frac{k}{2\sqrt{m\omega_v(\mathbf{n})}} \left( 1 + \frac{m}{m_v} \right), \quad \delta = \frac{m_v - m}{m_v + m}, \quad \sigma_{v0} = 4\pi |F_v|^2;$$

величина  $w(\varepsilon)$  имеет смысл вероятности передачи ядру энергии  $\varepsilon$ . В частном случае рассеяния на атоме водорода имеем

$$\frac{d\sigma_v}{d\varepsilon} = \frac{\sigma_{v0}}{E_m} w(\varepsilon), \quad w(\varepsilon) = \left\langle \operatorname{erf} \frac{k'}{\sqrt{2m\omega_v(\mathbf{n})}} \right\rangle_\Omega. \quad (7,13)$$

Интересной особенностью последней формулы является то, что входящая в нее вероятность  $w$  не зависит от начальной энергии нейтрона  $E_n$ .

Формулы (7,12), (7,13) можно существенно упростить, заменяя в них усреднение по ориентациям молекулы введением средней величины  $\bar{\omega}_v = \int \omega_v(\mathbf{n}) \frac{d\Omega}{4\pi}$ . Как показывают результаты точного усреднения по ориентациям молекулы для случая рассеяния нейтронов атомами



водорода в молекуле воды, эта процедура не приводит к существенным ошибкам, т. е. во всех случаях можно пользоваться формулами (7,12), (7,13), упрощенными путем введения средней величины  $\bar{\omega}_v$  указанным способом. Тогда эти формулы приобретают весьма прозрачный физический смысл. Именно, согласно (7,12) вероятность передачи энергии  $w(\epsilon) = 1$ , если конечная энергия нейтрона  $E'_n = k'^2/2m$ , превышает минимальную энергию  $\delta^2 E'_n$ , которой он обладал бы на основе законов сохранения после рассеяния на покоящемся свободном ядре с массой  $m_v$ . С другой стороны, при  $E'_n < \delta^2 E_n$  вероятность передачи энергии

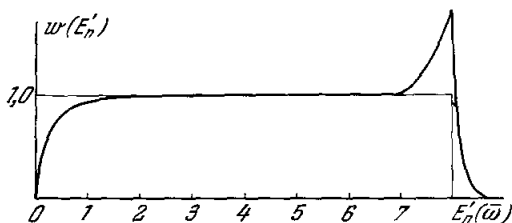


Рис. 6. Вероятности потери энергии  $w(E'_n)$ ,  $E'_n = k'^2/2m$  для рассеяния нейтронов на атомах H молекулы  $H_2O$ .

Расчеты при  $E_n - E'_n \gg \bar{\omega}$  проведены по формуле (7,13), а при  $E_n - E'_n \lesssim \bar{\omega}$  — по формуле (7,14).  $E'_n$  выражено в единицах  $\bar{\omega}$ .

экспоненциально мала. Ширина области, в которой происходит размытие ступенчатой кривой  $w(\epsilon) = 1$  при  $E'_n \geq \delta^2 E_n$ ,  $w = 0$  при  $E'_n \leq \delta^2 E_n$ , характеризуется согласно (7,12) величиной порядка  $\sqrt{E_m \bar{\omega}}$  (в энергетических единицах).

Отметим, что формулы (7,12), (7,13) неприменимы при квазиупругом рассеянии быстрых нейтронов, т. е. при  $\epsilon \lesssim \bar{\omega}_v$ , так как в этом случае приближение свободной частицы, обладающей импульсным разбросом, неприменимо (см. § 6). В этом случае можно, однако, воспользоваться общей формулой (4,1), которая справедлива, как следует из ее вывода, и для описания рассеяния быстрых нейтронов, сопровождающегося малой передачей энергии. Предполагая, что выполнено дополнительное условие  $\frac{(k+k')^2}{2m_v} \gg 4T (m_v \cdot n \hat{n}_v^{-1} n)^{-1}$ , можно получить из формулы (4,1), интегрируя в ней по углам, сечение  $d\sigma/d\epsilon$ , справедливое при  $\epsilon < \bar{\omega}_v$ :

$$\frac{d\sigma_v}{d\epsilon} = \frac{\sigma_{v0}}{E_m} w(\epsilon), \quad w(\epsilon) = \left\langle \frac{1}{\mu s} e^{-\frac{\epsilon}{2T}(s \pm 1)} \right\rangle_{\Omega}, \quad (7,14)$$

где

$$\mu = m_v n \hat{n}_v^{-1} n, \quad s = \sqrt{1 + \frac{4T}{\mu \beta}}, \quad \beta = \sum_{i=1}^s \frac{(nc_i^i)}{\omega_i} \operatorname{cth} \frac{\omega_i}{2T}$$

(знак минус относится к процессам, при которых нейтрон теряет энергию, а знак плюс — к процессам приобретения энергии нейтроном при столкновении с молекулой). Так же, как и в формулах (7,12), (7,13), можно заменить в (7,14) усреднение по ориентациям молекулы введением средних величин:

$$\bar{\mu} = \int \mu \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad \bar{\beta} = \int \beta \frac{d\Omega}{4\pi}.$$

На рис. 6, 7 приведены графики зависимости  $w(E'_n)$ , построенные по формулам (7,12) — (7,14) для случая рассеяния нейтронов на атомах Н и D в молекулах  $H_2O$  и  $D_2O$ . Как видно из этих графиков, области квазиупругого рассеяния  $\varepsilon \lesssim \bar{\omega}_v$  характеризуются «всплеском», который

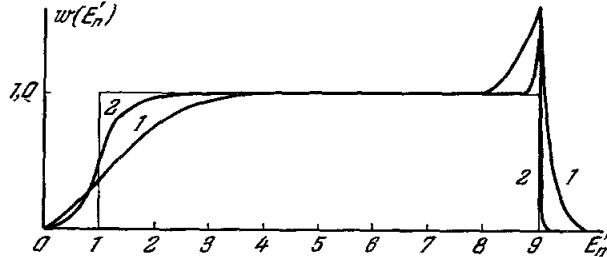


Рис. 7. Вероятность потери энергии  $w(E'_n)$  для рассеяния нейтронов на атомах D молекулы  $D_2O$ .

Кривая 1 соответствует  $E_n = 9 \text{ эв}$ . Кривая 2 соответствует  $E_n = 9\bar{\omega}$  ( $\bar{\omega}$  — эффективная «частота» колебаний атома D в молекуле  $D_2O$ , равная при  $T = 300^\circ \text{ К}$  0,14 эв). В обоих случаях шкала энергий выражена в единицах  $\bar{\omega}$ .

связан с тем, что при малых передачах энергии ядро не ведет себя как свободное и при рассеянии нейтрона существенно проявляются химическая связь и инерция молекулы.

### § 8. Случай переменных амплитуд нейтронно-ядерного рассеяния

а) Сечение поглощения. Общую формулу (2,5) для сечения поглощения можно представить в более детальном виде, предполагая, как обычно, что волновая функция начального состояния молекулы дается адиабатическим приближением  $\varphi_i = \psi_{\Pi} \psi_{\text{В}} \psi_{\text{К}}$ . Запишем сечение поглощения нейтрона свободным ядром, зависящее от энергии относительного движения нейтрон—ядро, при  $m_v \gg m$

$$E = \frac{k_v^2}{2m_v} \approx \frac{m_v}{m_v + m} E_n - k v_v,$$

следующим образом:

$$\sigma_r^{(0)} = \int \sigma_r^{(0)} \left( \frac{m_v}{m_v + m} E_n - E_{\text{пост}} - E_{\text{В}} - E_{\text{К}} \right) \delta(E_{\text{пост}} - k v_{\text{В}}), \quad (8,1)$$

$$\delta(E_{\text{В}} - k [\Omega b_v]) \delta(E_{\text{К}} - k \dot{u}_v) dE_{\text{пост}} dE_{\text{В}} dE_{\text{К}}.$$

Рассуждая далее, как и при выводе формулы (7,6), имеем

$$\sigma_r = \left\langle \int W_{\Pi} W_{\text{В}} W_{\text{К}} \sigma_r^{(0)} \left( \frac{m_v}{m_v + m} E_n - E_{\text{пост}} - E_{\text{В}} - E_{\text{К}} \right) dE_{\text{пост}} dE_{\text{В}} dE_{\text{К}} \right\rangle_{\Omega}, \quad (8,2)$$

где множители  $W_{\Pi}$ ,  $W_{\text{В}}$ ,  $W_{\text{К}}$  отличаются от определенных ранее (7,3), (7,4) заменой  $\mathbf{x}$  на  $\mathbf{k}$ . Если допустить, что все молекулярные колебания являются гармоническими, то (8,1) можно записать следующим образом:

$$\sigma_r = \left\langle \int e^{-\frac{1}{\Delta^2} \left( \frac{m_v}{m_v + m} E_n - \eta \right)^2} \sigma_r^{(0)} \left( \frac{m_v}{m_v + m} E_n - \eta \right) d\eta \right\rangle_{\Omega}, \quad (8,3)$$

где

$$\Delta^2 = E_m \cdot \frac{1}{2} \omega(\mathbf{n}),$$

причем  $\omega(\mathbf{n})$  определено в (7,6). В частном случае резонансного брейт-вигнеровского рассеяния, когда  $\sigma_r^{(0)}$  дается формулой (2,6), имеем из (8,3)

$$\sigma_r = \frac{4\pi\Gamma_e\Gamma_r}{k^2\Gamma^2} \int \psi(\xi, x) \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad (8,4)$$

$$\psi(\xi, x) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{4}\xi^2(x-y)^2} \frac{dy}{1+y^2}, \quad x = 2 \frac{m_\nu}{m_\nu+m} \frac{E_n - E_0}{\Gamma}, \quad \xi = \frac{\Gamma}{\Delta}.$$

Если в (8,4) заменить усреднение по ориентациям молекулы введением средней величины

$$\bar{\omega}_\nu = \int \frac{\omega_\nu(\mathbf{n})}{4\pi} d\Omega = \frac{\omega^{(1)} + \omega^{(2)} + \omega^{(3)}}{3},$$

то

$$\sigma_r = \frac{4\pi\Gamma_e\Gamma_r}{k^2\Gamma^2} \psi(\bar{\xi}, x), \quad \bar{\xi} = \frac{\Gamma}{\sqrt{2 \frac{m}{m_\nu} E_n \bar{\omega}}} \quad (8,5)$$

(причем  $\bar{\omega}/2 \approx T$  при  $T \gg \omega_i$ ), и, следовательно, резонансное поглощение нейтронов ядром, входящим в состав молекулы, описывается такой же формулой, как и в случае теплового доплер-эффекта на свободных ядрах, с той разницей, что в (8,5) входит не тепловая энергия  $T$ , а эффективная величина  $\bar{\omega}/2$ , которая учитывает импульсный разброс у ядер, связанный одновременно с колебательным, вращательным и поступательным движением молекулы.

Как показывают результаты численных расчетов, замена строгого усреднения в (8,4) введением средней величины  $\bar{\omega}_\nu$  возможна только в том случае, если эффективные частоты  $\omega^{(1)}$ ,  $\omega^{(2)}$ ,  $\omega^{(3)}$  отличаются не слишком сильно, именно при

$$\frac{\omega^{(2)}}{\omega^{(1)}}, \frac{\omega^{(3)}}{\omega^{(1)}} \gtrsim \frac{1}{2}.$$

В противном случае необходимо производить строгое усреднение по ориентациям молекул, которое приводит к формулам, существенно отличным от получающихся в случае теплового доплер-эффекта. В наиболее интересном случае  $\xi = \Gamma/\Delta < 1$ , когда функция  $\psi(\xi, x)$  может быть представлена асимптотическим выражением

$$\psi(\xi, x) = \sqrt{\pi} \xi \exp\left(-\frac{1}{\pi} \xi^2 x^2\right),$$

находим интегрированием по углам в (8,4)

$$\sigma_r = \frac{4\pi\Gamma_e\Gamma_r}{k^2\Gamma^2} \sqrt{\pi} \xi_1 f(\rho^2, p, q),$$

$$\xi_1 = \frac{\Gamma}{\Delta_1}, \quad \rho^2 = \frac{x^2}{\Delta_1^2}, \quad \Delta_1 = \sqrt{2 \frac{m}{m_\nu} E_n \omega^{(1)}}, \quad p = \frac{\omega^{(2)}}{\omega^{(1)}}, \quad q = \frac{\omega^{(3)}}{\omega^{(1)}}, \quad (8,6)$$

где функция  $f(\rho^2, p, q)$  определена формулой (7,7).

Приведем результаты конкретного расчета на примере резонансного поглощения нейтронов атомами Cl молекулы  $\text{CCl}_4$ . В этом случае можно считать, что колебания атомов Cl происходят только по связи C—Cl

и перпендикулярно к ней. Пользуясь частотами колебаний и величинами силовых постоянных для связей С—Сl и Сl—Сl, заимствованными из <sup>70</sup>, получим для эффективной частоты колебаний по связи С—Сl (в эв)

$$\omega^{(1)} = 0,0153 \operatorname{cth} \left( \frac{0,0284}{T} \right) + 0,0466 \operatorname{cth} \left( \frac{0,0466}{T} \right) + 0,46T \quad (8,7)$$

и для эффективной частоты колебаний по связи Сl—Сl (в эв)

$$\omega^{(2)} = \omega^{(3)} = 2,7 \cdot 10^{-3} \operatorname{cth} \left( \frac{1,34 \cdot 10^{-2}}{T} \right) + 1,62 \cdot 10^{-2} \operatorname{cth} \left( \frac{1,93 \cdot 10^{-2}}{T} \right) - 1,32T. \quad (8,8)$$

С помощью (8,7) и (8,8) получаем при 300° К  $\omega^{(1)} = 0,055$  эв,  $\omega^{(2)} = 0,078$  эв, т. е.  $\bar{\omega} = 0,063$  эв и  $\bar{\omega}/2T = 1,1$ . Итак, в этом случае энергетическая зависимость сечения поглощения, даваемая (8,5), близко совпадает с аналогичной зависимостью для теплового доплер-эффекта. С другой стороны, при  $T = 100^\circ$  К  $\omega^{(1)} = 0,066$  эв,  $\omega^{(2)} = 0,027$  эв, т. е.  $\bar{\omega} = 0,04$  эв и  $\bar{\omega}/2T = 2,3$ . Поэтому при низких температурах отличие от теплового доплер-эффекта очень существенно. Более яркие, чем у молекул  $\text{CCl}_4$ , проявления молекулярных связей при комнатных температурах можно ожидать в случае молекул  $\text{NOCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , для которых  $\bar{\omega} \approx 0,1$  эв при 300° К.

Формулы (8,5), (8,6) могут найти, по-видимому, применение при анализе результатов измерений параметров ядерных резонансов у ядер, входящих в состав молекул. В то же время следует отметить, что измерение энергетической зависимости  $\sigma_r(E_n)$  (в тех случаях, когда она достаточно ярко выражена) может быть использовано для определения некоторых характеристик молекул. При этом следует руководствоваться тем соображением, что молекулярные свойства проявляются существенно

при поглощении нейтронов в том случае, когда параметр  $\Gamma / \sqrt{2 \frac{m}{m_n} E_0 \bar{\omega}}$  мал ( $E_0$  — резонансная энергия). Так обстоит дело, например, в случае ядер хлора (резонанс с параметрами  $E_0 = 400$  эв,  $\Gamma = 0,6$  эв <sup>71</sup>) и ядер железа (резонанс с параметрами  $E_0 = 200$  эв,  $\Gamma = 0,6$  эв <sup>72</sup>). Поэтому следует надеяться, что наблюдение энергетической зависимости сечения резонансного поглощения нейтронов ядрами железа может быть использовано, в частности, для изучения представляющих большой интерес биологических объектов, например входящих в состав гемоглобина молекул геминов <sup>73</sup>, содержащих эти ядра.

Следует также отметить, что в некоторых случаях, когда колебательное движение резонансно поглощающих ядер является существенно негармоническим, зависимость сечений поглощения нейтронов также должна характеризоваться своеобразными закономерностями. Так обстоит дело в случае, например, молекул  $\text{AsCl}_3$ , у которых ядро As (имеющее удобный резонанс с параметрами  $E_0 = 47$  эв,  $\Gamma = 0,34$  эв <sup>74</sup>) может занимать два положения равновесия, аналогично ядру N в  $\text{NH}_3$ .

б) Сечения рассеяния нейтронов. Из (6,2) следует, что формула для полного сечения резонансного рассеяния нейтронов должна отличаться от (8,4) лишь заменой множителя  $\Gamma_e \Gamma_r / \Gamma^2$  на  $\Gamma_e^2 / \Gamma^2$  (т. е. все выводы п. а) остаются в силе и для сечений рассеяния). Представляет интерес обсудить также закономерности, связанные с дважды дифференциальным сечением резонансного рассеяния нейтронов, поскольку по его измерениям можно получить дополнительные сведения о строении молекул. В случае, если все колебания в молекуле являются

гармоническими, легко получить на основании (6,3)

$$\frac{d^2\sigma_v}{d\epsilon d\Omega} = \langle |F_v(\mathbf{p}_v)|^2 \delta(\epsilon - R_v - L_v) \rangle_\Omega =$$

$$= \frac{4\pi}{k^2} \frac{\Gamma_e^2}{\Gamma^2} \left\langle \psi(\xi, x) \frac{1}{\sqrt{2\pi R_v \omega_v(n)}} e^{-\frac{(\epsilon - R_v)^2}{2R_v \omega_v(n)}} \right\rangle_\Omega, \quad (8,9)$$

где

$$\xi = \frac{\Gamma}{\sqrt{k^2 - \frac{1}{4}x^2}}, \quad x = \frac{2}{\Gamma} \left( -\frac{m_v}{m_v + m} E_n - E_0 - \frac{1}{2}(\epsilon - R_v) \right).$$

В общем случае угловые распределения рассеянных нейтронов, описываемые (8,9), характеризуются (при заданной переданной энергии  $\epsilon$ ) наличием двух максимумов, из которых один определяется условием  $x = 0$ , а другой условием  $\epsilon = R_v$ . При рассеянии в заднюю полусферу обычно можно считать  $\xi \gg 1$ , и тогда на основании (8,9) приходим к выводу, что в этом случае

$$\frac{d^2\sigma_v}{d\epsilon d\Omega} = \left| F_v \left( -\frac{m_v}{m_v + m} E_n - E_0 - \frac{1}{2}(\epsilon - R_v) \right) \right|^2 \langle (2\pi R_v \omega_v(n))^{-1/2} e^{-\frac{(\epsilon - R_v)^2}{2R_v \omega_v(n)}} \rangle_\Omega. \quad (8,10)$$

Напомним, что формулы (8,9), (8,10) справедливы при условии  $\Gamma, \epsilon \gg \bar{\omega}$ . При малых передаваемых энергиях  $\epsilon \lesssim \bar{\omega}$  и  $\Gamma \gg \bar{\omega}$  сечения резонансного рассеяния описываются формулами, найденными в 4\*).

Институт химической физики  
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Гольданский, ЖЭТФ 31, 717 (1956).
2. Ю. С. Саясов, Г. К. Иванов, ЖЭТФ 40 (1961).
3. Г. К. Иванов, ЖЭТФ 45, 573 (1963).
4. Г. К. Иванов, Ю. С. Саясов, ЖЭТФ 45, 1456 (1963).
5. Г. К. Иванов, Ю. С. Саясов, ДАН СССР 154 (36) (1964).
6. Г. К. Иванов, Ю. С. Саясов, в сб. «Ядерная химия», М., 1965.
7. Г. К. Иванов, Ю. С. Саясов, Атомная энергия 19, 183 (1965).
8. Г. К. Иванов, Ю. С. Саясов, ЖЭТФ 47, 1405 (1964).
9. Г. К. Иванов, Атомная энергия 12 (1), 49 (1962).
10. T. J. Krieger, M. S. Nelkin, Phys. Rev. 106, 290 (1957).
11. A. C. Zemach, R. J. Glauber, Phys. Rev. 101, 118 (1956).
12. A. C. Zemach, R. J. Glauber, Phys. Rev. 101, 125 (1956).
13. N. K. Pore, Canad. J. Phys. 30, 597 (1952).
14. J. Schwinger, E. Teller, Phys. Rev. 52, 286 (1937).
15. H. Hamermesh, J. Schwinger, Phys. Rev. 71, 678 (1947).
16. С. И. Дроздов, Атомная энергия 1, 50 (1965).
17. А. Ф. Горюнов, Атомная энергия 1, 109 (1956).
18. P. Khubchandani, A. Rahman, Reactor Sci. J. Nucl. Energy A11, 85 (1960).
19. A. Rahman, Reactor Sci. J. Nucl. Energy A13, 128 (1961).
20. G. C. Griffing, Phys. Rev. 124, 1489 (1961).
21. G. C. Griffing, в сб. «Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids», IAEA (Vienna), 1962, стр. 435.
22. J. A. Young, J. H. Koppel, Phys. Rev. A135, 603 (1964).
23. E. Fermi, Ricerca Scientifica 75, 13 (1936).
24. G. F. Chew, Phys. Rev. 80, 196 (1950).
25. G. F. Chew, G. C. Wick, Phys. Rev. 95, 636 (1952).
26. G. F. Chew, M. L. Goldberger, Phys. Rev. 87, 778 (1952).
27. J. Ashkin, G. C. Wick, Phys. Rev. 85, 686 (1952).

\*) Случай же  $\Gamma \lesssim \bar{\omega}$  требует применения значительно более сложных методов теории резонансного рассеяния, развитой в работах Казарновского и Степанова 75.

28. J. Schwinger, B. Lippman, Phys. Rev. 75, 469 (1950).
29. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., Физматгиз, 1963.
30. G. Breit, Phys. Rev. 71, 201 (1947).
31. G. Breit, P. Zilzlel, Phys. Rev. 71, 232 (1947).
32. B. Lippman, Phys. Rev. 79, 47 (1950).
33. А. С. Давыдов, Д. М. Мельниченко, ЖЭТФ 32, 941 (1957).
34. J. Plummer, G. Summerfield, Phys. Rev. 131, 1158 (1963).
35. R. Sachs, E. Teller, Phys. Rev. 60, 18 (1941).
36. A. M. L. Messiah, Phys. Rev. 64, 204 (1951).
37. Е. Коген, Экспериментальные реакторы и физика реакторов, М., Гостехиздат, 1956, стр. 257.
38. H. Volkov, Phys. Rev. 113, 866 (1955); 117, 1029 (1960).
39. G. Kosaby, G. Solt, Phys. Rev. Letts. 6, 51 (1963).
40. Е. Вильсон, Дм. Дешиус, П. Кросс, Теория колебательных спектров молекул, М., ИЛ, 1960.
41. R. J. Glauber, Phys. Rev. 98, 1692 (1955).
42. В. Ф. Турчин, Медленные нейтроны, М., Физматгиз, 1963.
43. Inelastic Scattering of Neutrons, ed. P. A. Egelstaff, 1964.
44. Е. А. Яник, Материалы рабочего совещания по физике медленных нейтронов, ОИЯИ, Дубна, 1962, стр. 101.
45. J. Janik, F. Maniawski, H. Rzanu, Acta Physica Polonica 17, 489 (1958).
46. E. Melconian, Phys. Rev. 76, 1750 (1949).
47. J. A. Janik, F. Maniawski, H. Rzanu, A. Szkatula, J. Scienski, A. Wanic, «Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids», IAEA (Vienna), 1961, стр. 257.
48. J. A. Janik, J. M. Janik, A. Murasik, «Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids», IAEA (Vienna), 1961, стр. 253.
49. J. J. Rush, T. J. Taylor, W. W. Havens, Phys. Rev. Letts. 5, 507 (1960).
50. K. Heinloth, Zs. Phys. 163, 213 (1961).
51. E. Fermi, L. Marshall, Phys. Rev. 71, 666 (1947).
52. A. Wanic, Acta Phys. Polonica 18, 255 (1959).
53. W. L. Wittermore, N. W. McReynolds, в сб. «Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids», IAEA (Vienna), 1961, стр. 511.
54. K. M. Mikke, в сб. «Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids», IAEA (Vienna), 1951, стр. 951.
55. J. J. Rush, T. J. Taylor, W. W. Havens, J. Chem. Phys. 35, 2265 (1961); 37, 237 (1962).
56. P. G. Randolph, R. M. Brugger, K. A. Strong, R. E. Schmunk, Phys. Rev. 124, 460 (1961).
57. B. N. Brockhouse, Nuovo Cimento, Suppl. 9, 145 (1958).
58. D. J. Hughes, H. Palevsky, W. Kley, E. Tunello, Phys. Rev. Letts. 3, 91 (1959).
59. A. D. B. Woods, B. N. Brockhouse, M. Sakamoto, R. N. Sinclair, в сб. «Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids», IAEA (Vienna), 1961, стр. 484.
60. K. E. Larsson, V. Dahlborg, J. Nucl. Energy 16, 81 (1962).
61. J. A. Janik, J. M. Janik, A. Bajorek, K. Parlinski, Phys. Status Solidi 9, 905 (1965).
62. X. Л. Мак-Мурри, Термализация нейтронов, М., Атомиздат, 1964, стр. 57.
63. X. Л. Мак-Мурри, Л. Дж. Гоннон, В. А. Хестир, там же, стр. 68.
64. J. van Fleck, P. Cross, J. Chem. Phys. 1, 357 (1933).
65. M. S. Nelkin, Phys. Rev. 119, 741 (1960).
66. G. Placzek, Phys. Rev. 86, 377 (1952).
67. G. C. Wick, Phys. Rev. 94, 1228 (1954).
68. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., Гостехиздат, 1951.
69. А. Ахизер, И. Померанчук, Некоторые вопросы теории ядра, М., Гостехиздат, 1951.
70. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. Н. Степанов, Колебания молекул, М.—Л., Гостехиздат, 1949.
71. Ю. П. Попов, Ф. Л. Шапиро, ЖЭТФ 40, 1410 (1961).
72. J. Moore, H. Palevsky, K. Chrim, Phys. Rev. 132, 801 (1963).
73. Р. Сетлоу, Э. Поллард, Молекулярная биофизика, М., ИЛ, 1963, стр. 189.
74. D. J. Hughes, В. А. Магун, М. К. Вруссел, Neutrons Cross Section, Suppl. No. 1, BNL-325 (1960).
75. М. В. Казарновский, А. В. Степанов, ЖЭТФ 39, 1039 (1960); 42, 489 (1962); Acta Phys. Hungarica 14, 45 (1962).
76. Д. А. Киржниц, Труды ФИАН СССР 16, 46 (1961).