УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ИССЛЕДОВАНИЯ КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩИХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ

В. Б. Леонас

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Введение	- 29
2.	Применения данных о межмолекулярных силах в газах	- 30
3.	Основные классические и квантовые соотношения теории упругого рассея-	
	ния	32
	а) Выражения для сечений упругого рассеяния (38). б) Вычисление диффе-	
	ренциального сечения рассеяния по известному потенциалу и решение обрат-	
	ной задачи (34). в) Рассеяние в случае нецентральных сил взаимодействия	
_	(35).	_
4.	Экспериментальное изучение межмолекулярного взаимодействия	- 38
	а) Метод упругого рассеяния быстрых нейтральных пучков (38). б) Пробле-	
_	ма интерпретации измеренных величин (40).	
5.	Основные результаты изучения межмолекулярных сил	43
	а) Взаимодействие атомов благородных газов (43). б) Взаимодействие ато-	
	мов Н, О, F и благородных газов (46). в) Взаимодействие атомов благород-	
	ных газов с молекулами (48). г) Взаимодействие атомов H, N, O с молеку-	
~	дами (50). д) Взаимодействие молекул (53).	
б.	Заключение	55
Ц	атированная литература	55

1. ВВЕДЕНИЕ

Свойства газов и жидкостей (являющихся основными объектами макрофизики, а в технике — основными рабочими телами), в принципе, могут быть количественно описаны путем рассмотрения движения электронов и ядер составляющих их атомов. В связи с очевидным неудобством такого детального описания используются более грубые характеристики, позволяющие, однако, эффективно исключать из рассмотрения электронную структуру вещества.

Одной из таких удобных характеристик являются межмолекулярные силы, или потенциалы межмолекулярного взаимодействия частиц. Введение этой характеристики позволяет разделить теоретическое рассмоттрение различных макросвойств и определяющих их атомных процессов в газах на две относительно независимые части — определение самих сил и рассмотрение статистического эффекта парных столкновений. В статистической части проблемы в настоящее время достигнут значительный прогресс, поэтому количественное изучение межмолекулярных сил создает законченную базу для определения различных макроскопических свойств газов и частично жидкостей ¹.

В широком смысле межмолекулярные и межатомные силы взаимодействия делят на два класса: коротко- и дальнодействующие силы. Дальнодействующие силы проявляются на расстояниях сближения, при которых для взаимодействующих атомных систем нет заметного перекрывания электронных облаков, в то время как именно оно ответственно за взаимодействие на малых расстояниях.

Отсутствие перекрывания, а следовательно, и заметного возмущения электронных облаков в случае больших расстояний позволяет относительно легко вычислять соответствующие силы на основе атомных свойств изолированных систем. В настоящее время в литературе имеется значительный экспериментальный и теоретический материал, касающийся дальнодействующих сил².

Указанного упрощающего обстоятельства нет в случае короткодействующих сил, представляющих основной предмет последующего изложения, поэтому полученные здесь теоретические результаты более ограничены, а удельный вес экспериментальных данных значительно выше. Отвлекаясь от обсуждения методов и результатов теоретического определения потенциалов межмолекулярных сил, мы рассмотрим вначале кратко основные области использования информации об этих силах в газах. Затем будут рассмотрены основные теоретические и технические аспекты определения межмолекулярных сил из данных по рассеянию молекулярных пучков, даны сводки и обсуждение результатов изучения потенциалов атом-атомных, атом-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий. В заключение сделана попытка наметить пути дальнейшего развития исследований короткодействующих межмолекулярных сил.

2. ПРИМЕНЕНИЯ ДАННЫХ О МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛАХ В ГАЗАХ

а) Первый и наиболее обильный источник сведений о межмолекулярных силах был связан с анализом измерений термодинамических и кинетических свойств газов, так как на основе статистической механики удалось подойти к решению обратной задачи, т. е. к определению сил по данным об упомянутых свойствах ¹. Однако, поскольку теория не давала способа получения явного выражения потенциала как функции этих свойств, обычно использовались модельные представления потенциала в виде зависимостей, удобных для математических операций и включающих два или более параметров. Численные значения параметров такого модельного потенциала находились путем совмещения вычисленных и измеренных значений, например коэффициента вязкости.

Эта процедура, широко применявшаяся при анализе низкотемпературных данных, дает, однако, информацию, ограниченную температурным диапазоном, реализуемым при измерениях. Верхняя граница соответствует температуре ~ 1000 °K, а получаемая информация касается в основном дальнодействующих сил. Поскольку с повышением температуры роль этих сил уменьшается, а короткодействующих — возрастает. экстраполяция получаемых потенциалов за соответствующие пределы будет приводить к весьма большим ошибкам ³.

Развитие новейшей техники выдвинуло задачу определения макроскопических свойств различных газов при температурах, существенно бо́льших 1000 °К. При наличии независимых сведений о межмолекулярных силах в области расстояний, характерных для условий при столь высоких температурах, определение необходимых свойств можно осуществить чисто расчетным путем, минуя непреодолимые трудности прямого их измерения. Именно таким путем в работе ⁴ и недавно в работе ⁵ были найдены коэффициенты переноса сильно нагретого воздуха для условий за фронтом ударной волны, возникающей при движении со сверх- и гиперзвуковыми скоростями. Аналогичным образом могут быть рассчитаны и характеристики газовых смесей, соответствующих планетным атмосферам. Для описания динамических процессов в верхних слоях атмосферы Земли и планет также необходимы данные о кинетических свойствах (вязкость, диффузия, теплопроводность) соответствующих газовых смесей. Фотодиссоциация солнечным ультрафиолетовым излучением приводит к тому, что даже при умеренных температурах (≤ 1000 °K) стационарный состав таких смесей оказывается далеким от термически равновесного. Прямое измерение упомянутых свойств таких газовых смесей представляется просто невозможным, тогда как наличие данных о межмолекулярных силах открывает простой путь их определения ⁶.

б) Проблема энергообмена между поступательными и внутренними степенями свободы молекул привлекает внимание большого круга исследователей. В 50-е годы этот интерес был обусловлен развитием аэродинамики сверхзвуковых скоростей⁷, в последние годы открытие газовых молекулярных и хемолазеров и исследования верхней атмосферы создали новый стимул к изучению процессов ударного возбуждения и дезактивации колебаний⁸. Процессы релаксации колебаний существенно влияют на скорости мономолекулярных реакций распада и рекомбинационных реакций.

В теории колебательной релаксации информация о межмолекулярном взаимодействии оказывается ключевой для количественного решения динамической задачи об ударном возбуждении, и поэтому изучение этих сил представляет значительный интерес.

в) Установление зависимости энергии системы взаимодействующих атомов от взаимного их расположения является основной задачей квантовомеханических расчетов. Развитие вычислительной техники привело к значительному расширению так называемых априорных расчетов энергий взаимодействия двухатомных и более сложных систем ². Как правило, для многоэлектронных систем конечные результаты получаются путем использования приближений, влияние которых на эти результаты не всегда удается оценить. В этом случае сопоставление расчетов с экспериментальными определениями межатомных сил может позволить уточнить расчеты, отказываясь от приближений, приводящих к заметным расхождениям. Наличие информации о поверхности потенциальной энергии является предпосылкой количественного теоретического рассмотрения элементарного процесса атомной перестройки или химического превращения⁹. В настоящее время теория рассеяния для многомерного потенциала не развита настолько, чтобы позволить решать обратную задачу, однако использование ЭВМ позволяет проверять адекватность теоретического предсказания потенциальной поверхности путем сопоставления измеренных и вычисленных для этой поверхности сечений неупругого (см., например, ¹⁰) и упругого ^{11, 13} рассеяния. Более того, использование ЭВМ позволяет находить параметры поверхностей потенциальной энергии, соответствующих аддитивному приближению 12.

г) Одно из интересных применений данных о межмолекулярных потенциалах связано с бурным развитием в последние годы так называемой химии горячих атомов, т. е. исследований химических реакций при энергиях, существенно бо́льших тепловых. До недавнего времени сведений о поведении функций возбуждения (сечениях реакций) в области за порогом реакций ¹³ практически не было.

Использование осколков ядерных реакций (например, ³He (n, p)T) с последующим замедлением быстрых атомов T инертным замедлителем или «горячих» продуктов фотолиза (например, HI $+ hv \rightarrow$ H + I) позволяет изучать реакции при энергиях $E \ge 1$ эв. Определение для таких частиц неравновесной функции распределения энергии связано с учетом потерь энергии в процессах упругих столкновений; информация

о потенциале взаимодействия может и непосредственно использоваться при стохастическом анализе экспериментальных данных о выходе продуктов ^{14, 15}.

д) Значительный интерес для физической (и химической) кинетики представляют данные о так называемых пересечениях потенциальных кривых. Подобные пересечения открывают, как известно, каналы различных неупругих процессов при атомных столкновениях ^{9, 16}. Трудность теоретического предсказания подобных пересечений и возможность экспериментального наблюдения связанных с ними особенностей рассеяния открывают одно из интереснейших приложений исследований межмолекулярных сил.

В заключение обсуждения некоторых применений данных о межмолекулярных силах. показывающего важность их исследования, следует сделать замечание, касающееся цели экспериментальной программы определения потенциалов. Такая программа, естественно, не может ограничиваться получением числовых значений, а должна быть направлена на установление связи потенциалов взаимодействия на малых и промежуточных расстояниях с атомными характеристиками взаимодействующих систем.

3. ОСНОВНЫЕ КЛАССИЧЕСКИЕ И КВАНТОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ ТЕОРИИ УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ

а) Выражения для сечений упругого рссеяния. При экспериментальном исследовании рассеяния обычно находятся или величины ослабления интенсивности пучка ΔI или ток I (α) в детекторе, отклоненном на угол α от оси пучка.

Интерпретация измеряемых величин в терминах дифференциальных сечений σ (θ) и соответственно потенциалов взаимодействия V (r) требует установления соотношений между ними. Рассмотрим эту проблему, ограничившись при этом случаем малых углов рассеяния ($\theta \ll 1$, V (r) $\ll \ll E$). В этом рассмотрении предполагается не подробно обсуждать теорию рассеяния ¹⁷⁻¹⁹, а лишь дать сводку формул, полезных для экспериментаторов.

Угловое распределение частиц, рассеянных из пучка, падающего на рассеиватель, принято описывать с помощью дифференциального сечения рассеяния σ (θ , E). Последнее определяется ¹⁷ из условия, что число частиц dN. рассеянных в интервале углов от θ до $\theta + d\theta$, для пучка с плотностью тока J_0 равно dN (θ) = $2\pi J_0 \sigma$ (θ , E) sin θ $d\theta$.

В экспериментах с рассеянием мы имеем дело с потоком, собранным детектором. Для идеализированной геометрии бесконечно тонкого пучка и концентрического детектора (отверстие или кольцевая щель) поток частиц, собираемых детектором, можно записать соответственно в виде

$$I_{0} - I(\theta_{\max}) = \Delta I(\theta_{\max}) = I_{0} \left\{ 1 - \exp\left[-2\pi nL \int_{\theta_{\max}}^{\pi} \sigma(\theta, E) \sin \theta \, d\theta\right] \right\},$$
$$I(\theta_{\min}, \theta_{\max}) = I_{0} \exp\left[-2\pi nL \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} \sigma(\theta, E) \sin \theta \, d\theta\right];$$

здесь θ_{\min} , θ_{\max} — минимальный и максимальный углы отклонения частиц, попадающих в детектор, I_0 — интенсивность пучка, проходящего через однородную мишень с плотностью n и длиной L.

Величина Q_{odp} , входящая в выражение для ΔI (θ_{max}):

$$Q_{\rm obp} = 2\pi \int_{\theta_{\rm max}}^{\pi} \sigma(\theta, E) \sin \theta \, d\theta,$$

характеризует сечение выбывания частиц из пучка и называется иногда обрезанным «полным» сечением; для полного сечения, характеризующего полный поток рассеянных частиц, $\theta_{max} \rightarrow 0$.

В классической трактовке число частиц, отклоняемых на угол в пределах от θ до $\theta + d\theta$, равно числу частиц, пересекающих кольцевое сечение около рассеивателя (сферически-симметричного), заключенное между окружностями с радиусами b и b - db (b - прицельное расстояние). Таким образом, приходим к соотношению

$$\sigma(\theta, E) = (b/\sin \theta) | db/d\theta |, \qquad (1)$$

гле абсолютное значение производной берется из-за того, что σ (θ , E) по смыслу всегда положительно. Соответственно полное сечение в классическом приближении определяется выражением

$$Q = 2\pi \int_{0}^{\infty} b \ db.$$

Для реальных потенциалов это выражение расходится; расходимость полного и дифференциального сечений. как известно, удается устранить при квантовом рассмотрении.

Если классическая трактовка оказывается недостаточно обоснованной (для описываемых ниже экспериментов это возможно, например, в случае рассеяния атомов H на легких мишенях He, H₂), следует использовать квантовые соотношения ¹⁸. Дифференциальное сечение (квадрат модуля амплитуды рассеяния) может быть найдено из известного квантового выражения:

$$\sigma (\theta, E) = (4k^2)^{-1} \{ \left[\sum_{l} (2l+1) (2\sin^2 \delta_l) P_l (\cos \theta) \right]^2 + \\ + \left[\sum_{l} (2l+1) \sin 2\delta_l P_l (\cos \theta) \right]^2 \}.$$

В квазиклассическом приближении и для рассматриваемого далее рассеяния на малые углы ($\theta \ll 1$) это выражение удобно для вычислений. носкольку в этом случае l = kb, k — волновый вектор относительного движения ($k = (2\mu E/\hbar)^{1/2}$), $\delta_l = \delta(b)$ — фазовый сдвиг, значение которого может быть найдено при известном (либо постулируемом) потенциале взаимодействия, $P_{l} = P(b, \theta)$ — асимптотическое выражение полиномов Лежандра высшего порядка:

$$P_{l} = J_{0} (kb\theta)$$
 при $\theta \leq (kb)^{-1}$,
 $P_{l} = (0.5\pi kb \sin \theta)^{-1/2} [\sin \varphi - (8kb)^{-1} (\operatorname{ctg} \theta \cos \varphi + 2 \sin \varphi)],$
 $\varphi = kb\theta + (\pi/4)$ при $\theta \gg (kb)^{-1}$.

0 - (1 - 1) - 1

n

Рассмотренные соотношения могут непосредственно использоваться для расчетов σ (θ , E) на ЭВМ.

Проблема определения областей применимости классического и квантового описаний рассеяния широко обсуждалась в литературе^{19, 20}. В работе²⁰ на основе известного критерия Мэсси получено выражение для критического угла $\theta_{\mathbf{k}}$, при котором, строго говоря, следует 3 уФН, т 107, вып. 1

33

классическое рассмотрение заменять квантовым. Для потенциала степенного вида $V = K/r^s$:

$$\theta_{\kappa} = (\pi \hbar^2 / 2\mu)^{s/(2s-2)} [KC(s)]^{-1/(s-1)} E^{-(s-2)/(2s-2)},$$

$$C(s) = \pi^{1/2} \Gamma((s+1)/2) / \Gamma(s/2).$$

Но практически оказывается, что в случае монотонных потенциалов различия хода квантового и классического дифференциального сечения невелики и при углах меньше θ_{κ} , в частности для системы типа H — H₂, как видно из рис. 1, где показаны значения θ_{κ} и предельные углы (пунктир) при вычислении классического обрезанного «полного» интегрального сечения \overline{Q} . Это различие относительно мало при углах $\theta \ge \theta_{\kappa}/2\pi$ (т. е.



Рис. 1. Дифференциальное сечение рассеяния, вычисленное по классическим и квантовым формулам для взаимодействия атомов с массами 1 и 2 а.е.м.

ельно мало при углах $\theta \ge \theta_{\rm k}/2\pi$ (т. е. справа от пересечения с пунктирной линией). Отсюда можно заключить, что при анализе измеренных интегральных сечений использование классических соотношений в области углов $\theta \ge \theta_{\rm k}/2\pi$ будет приводить к незначительным ошибкам по сравнению со строгим квантовомеханическим рассмотрением.

б) Вычисление дифференциального сечения рассеяния по известному потенциалу и решение обратной задачи. Как будет показано в следующем разделе, измеряемые величины ΔI и $I(\alpha)$ непосредственно связаны с дифференциальным сечением, и поэтому анализ эксперимента выдвигает задачу вычисления по потенциальной функции V (r) сечения σ (θ). В свою очередь экспериментальные определения σ (θ) должны быть обращены. т. е. по ним должны находиться потенциальные функции V(r).

В классическом приближении для

нахождения σ (θ , E), как видно из выражения (1), необходимо располагать функцией отклонения θ (b, E). При $V \ll E$ связь угла рассеяния θ (равного отношению поперечного Δp_{\perp} и продольного p_{\parallel} импульсов) с прицельным параметром b дается соотношением ¹⁷

$$\theta = \Delta p_{\perp} / p_{\parallel} = -bE^{-1} \int_{b}^{\infty} \left(dV/dr \right) \left(r^{2} - b^{2} \right)^{-1/2} dr = -bE^{-1} \mathcal{F}(b).$$
(2)

Явная зависимость θ (b) может быть получена только для V (r) определенного вида. В частности, для $V = K/r^s$ и $V = A \exp(-\lambda r)$ соответственно

$$\mathscr{F}_{s} = (K/b^{s+1}) \pi^{1/2} \Gamma ((s+1)/2) / \Gamma (s/2), \quad \mathscr{F}_{\lambda} = A \lambda K_{0} (\lambda b),$$

где Г (s) — гамма-функция Эйлера, K₀ — модифицированная функция Бесселя нулевого порядка.

Для потенциала произвольного вида согласно²¹ зависимость θ от *b* можно найти, переходя в (2) от интегрирования к суммированию быстро

сходящегося ряда:

где

$$\theta E = -(\pi/m) \sum_{j=1}^{j=m/2} r_j (dV/dr |_{r=r_j}), \quad r_j = b/\cos\{[(2j-1)/2m] \pi\}.$$
(3)

Для реальных потенциалов эта сумма дает точные значения при числе членов ряда $m/2 \leqslant 15$ и легко вычисляется даже при использовании ЭВМ малой мощности.

При квантовом описании рассеяния одна из проблем заключается в вычислении фазовых сдвигов. В квазиклассическом приближении для степенных и экспоненциальных потенциалов имеются простые аналитические выражения для фаз¹⁸; для потенциала произвольного вида, используя результаты²¹, можно записать

$$\delta(b) = -(k\pi/2mbE) \sum_{j=1}^{j=m/2} r_j^2 V(r_j), \quad r_j = b/\cos\{[(2j-1)/2m] \pi\}.$$

Это соотношение позволяет сравнительно просто вычислить зависимость δ (b) и затем использовать ее в табличном либо аналитическом представлениях для нахождения σ (θ , E).

Задача восстановления межатомного потенциала V(r) по экспериментальной зависимости $\sigma(\theta, E)$ для монотонных V(r) в рамках классической механики была решена Фирсовым²². Согласно результатам работы²² V(r) можно определить из выражения

$$V(r) = E \{1 - [\exp(\Phi(r)/\pi)]^{-2}\}, \qquad (4)$$

$$\Phi(r) = \int_{0}^{\infty} \frac{\theta(b) db}{(b^2 - b_{\pi}^2)^{1/2}}, \quad r = b_0 \left(1 - \frac{V(r)}{E}\right)^{-1/2},$$

 $\int_{b_0}^{J} (b^2 - b_0^2)^{1/2}$

θ (b) — классическая функция отклонения.

Таким образом, при известном σ (θ , E) определение V (r) сводится к несложным вычислительным операциям нахождения θ (b) по зависимости

$$b(\theta) = \left[2 \int_{\theta}^{\pi} \sigma(\varphi) \sin \varphi \, d\varphi\right]^{1/2}$$

и последующего взятия интеграла (4) для различных значений b_0 . Удобное выражение для численных расчетов V(r) по известной зависимости $\sigma(\theta, E)$ получено Ньютоном ²³. Диапазон расстояний, в котором определяется потенциал взаимодействия, однозначно связан с интервалом мсследованных углов. Так как определение $\sigma(\theta, E)$ в области углов $\theta \leq 10^3$ затруднительно, для расширения диапазона можно пользоваться спиванием с результатами определения V(r) по измерениям интегральных сечений $\overline{Q}(E)$. При неприменимости классического описания задача нахождения V(r) по $\sigma(\theta, E)$ также имеет решение ^{23, 24}, однако здесь оно не рассматривается.

в) Рассеяние в случае нецентральных сил взаимодействия. В проведенном выше обсуждении мы оперировали с сечениями и потенциалами взаимодействия сферически-симметричных систем. Это приближение, хорошо оправданное в случае потенциалов взаимодействия атомных систем, должно быть уточнено при переходе к рассмотрению атомно-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий. Известны два основных подхода к описанию анизотропного взаимодействия молекулярных систем. Это, во-первых, одноцентровое представление несферического потенциала в виде разложения в ряд по сферическисимметричным составляющим $V_l(R)$:

$$V(R, \gamma) = \sum_{l} V_{l}(R) P_{l}(\cos \gamma) = V_{0}(R) \sum_{l=1}^{\gamma} [1 + \beta_{l} P_{l}(\cos \gamma)]; \qquad (5)$$

здесь R — расстояние между центрами тяжести взаимодействующих частиц, γ — угол относительной ориентации, $P_l(\cos \gamma)$ — полином Лежандра порядка l, β_l — параметр несферичности. Другое представление — многоцентровое — основано на так называемой схеме аддитивных межатомных потенциалов, в которой взаимодействие молекул AB и CD, например, записывается следующим образом:

$$V(R) = V(r_{AC}) + V(r_{BC}) + V(r_{AD}) + V(r_{BD}),$$

где R — расстояние между центрами тяжести молекул, r — межатомные расстояния.

Усредненный по равновероятным ориентациям потенциал взаимодействия двух молекул $\overline{V}(R, \gamma)$ определяет эффективный сферическисимметричный потенциал, соответствующий точечному силовому центру. Для аддитивной схемы в случае обратностепенных и экспоненциальных межатомных потенциалов известны аналитические выражения $\overline{V}(R)^{25, 26}$; кроме того, обычно для $\overline{V}(R)$ удается подобрать параметры обратностепенной или экспоненциальной функций, обеспечивающие хорошую аппроксимацию громоздких аналитических выражений.

До недавнего времени анализ данных о рассеянии атомно-молекулярных систем базировался исключительно на использовании изотропных потенциалов, т. е. соответствовал приближению точечных центров отталкивания (приближение ТЦО). Основной, отмеченный еще в работе ²⁶ дефект приближения ТЦО состоит в том, что с измеряемым усредненным по ориентациям сечением $\overline{Q}(E)$ сопоставляется сечение, вычисленное для усредненного потенциала $\overline{V}(R)$.

При известном несферическом потенциале $V(R, \gamma)$ усредненное полное сечение можно описать выражением

$$\mathbf{\bar{Q}}(E) = 2\pi \int_{(\gamma)} \int_{(\theta)} \sigma(\theta, \gamma, E) d\cos\gamma d\cos\theta.$$
(6)

Так как теоретические расчеты несферического потенциала типа $V(R, \gamma)$ известны лишь для единичных систем, то анализ экспериментов с измерением полных или дифференциальных сечений рассеяния молекул оказывается возможным лишь в рамках использования схемы аддитивного потенциала. Как показано ниже, на ее основе действительно можно отказаться от приближения ТЦО, перейдя к адекватному рассмотрению усредненных сечений; дополнительная привлекательность ее связана с возможностью уменьшить число параметров потенциала, эффективно исключив неопределимый параметр несферичности β_l .

В рамках справедливости классической механики (мы здесь ограничимся именно этим случаем) при фиксированной E для вычисления σ (θ) согласно соотношению (1) необходимо найти функцию отклонения θ (b) = θ (b, φ_n , χ_n), где φ_n и χ_n (n = 1, 2) описывают ориентации взаимодействующих молекул.

Для описания ориентаций сталкивающихся частиц удобно использовать плоскость x, y координатной системы с осью z вдоль вектора относительной скорости v. Относительно этой плоскости (для реальных условий опыта с быстрыми пучками ориентации взаимодействующих молекул заморожены) положение осесимметричной молекулы определяют два угла ф и χ (в общем случае — три угла). Рис. 2 представляет как бы мгновенную фотографию одного из возможных относительных положений; из-за малости углов рассеяния и больших относительных скоростей сближежения v эта зафиксированная ориентация реализуется в течение всего



Рис. 2. Схематическое представление картины рассеяния на малые углы и основные параметры столкновения двухатомных молекул.

времени взаимодействия молекул при прицельном расстоянии b, отсчитываемом между центрами тяжести молекул.

Для малых углов рассеяния проекции молекул AB и CD на плоскость x, y (см. рис. 2) позволяют легко связать *) расстояния наибольшего сближения между атомами A, B и C, D (межатомные прицельные параметры b_{ij} рис. 2) с углами φ_n, χ_n , длиной связи r_{en} и межмолекулярным прицельным расстоянием b.

Предположение об аддитивности межатомных потенциалов эквивалентно предположению о равенстве определяющего угол отклонения полного поперечного импульса Δp_{\perp} сумме импульсов, полученных в процессе взаимодействия на (почти) прямолинейной траектории каждым из атомов. Из соотношения (2) и очевидных (см. рис. 2) выражений

$$\Delta \mathbf{p}_{\perp} = \mathbf{k} \Delta p_x + \mathbf{l} \Delta p_y, \quad \mathbf{b}_{ij} = \mathbf{k} x_{ij} + \mathbf{l} y_{ij}$$

можно получить следующее выражение для полного поперечного импульса: $\Delta \mathbf{p}_{\perp} = (2/\nu) (\mathbf{k} \sum x_{i} \cdot \mathcal{F}_{i} + \mathbf{1} \sum u_{i} \cdot \mathcal{F}_{i}).$

где

$$\Delta p_{\perp} = (2/\nu) \left[(\sum x_{ij} \mathcal{F}_{ij})^2 + (\sum y_{ij}, \mathcal{F}_{ij})^2 \right]^{1/2} = (2/\nu) \Phi (b),$$

$$\Phi (b) = \sum b_{ij}^2 \mathcal{F}_{ij}^2 + \sum_{\substack{i \neq i', \\ j \neq j'}} x_{ij} x_{i'j'} \mathcal{F}_{ij} \mathcal{F}_{i'j'} + y_{ij} y_{i'j'} \mathcal{F}_{ij} \mathcal{F}_{i'j'} \right)^{1/2}$$

здесь k, l — единичные орты, соответствующие x- и y-направлениям, \mathcal{P}_{ij} определяется соотношением (2) с использованием b_{ij} в нижнем пределе.

Искомая функция отклонения при упругом рассеянии молекул находится из

$$\theta (b, \varphi_n, \chi_n) = \Delta p_{\perp} / p_{\parallel} = \Delta p_{\perp} / \mu v = \Phi (b, \varphi_n, \chi_n) / E.$$
(7)

^{*)} Идея излагаемого далее рассмотрения предложена Б. М. Смирновым.

Выражение (7) позволяет, задаваясь видом межатомных потенциалов, находить функцию отклонения и по ней дифференциальное сечение для фиксированных ориентаций σ (θ , φ_n , χ_n). Усредняя σ (θ , φ_n , χ_n), можно прийти к выражению для сечения $\overline{\sigma}$ (θ , E), соответствующего измеряемому дифференциальному сечению рассеяния.

При получении выражения (7) принималось, что атомы в молекулах не взаимодействуют и столкновение, таким образом, не приводило к возбуждению молекулярных степеней свободы (колебаний и вращений). В следующем приближении можно учесть малый (в смысле поправки к Δp_{\perp}) эффект возбуждения. Но для этого потребуется ввести в рассмотрение внутримолекулярные силы.

Прием, аналогичный описанному выше, для нахождения функции отклонения θ (b, φ_n , χ_n) можно использовать для вычисления фазовой функции δ (b, φ_n , χ_n) и квантового дифференциального сечения при рассеянии в многоцентровом силовом поле.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

а) Метод упругого рассеяния быстрых нейтральных пучков. Метод упругого рассеяния занимает преимущественное положение среди других приемов определения межмолекулярных сил. Это связано с тем, что в отличие от других методов здесь можно непосредственно измерять вероятность (или сечение) рассеяния на заданный угол и однозначно интерпретировать эти измерения в терминах потенциалов взаимодействия.

Возможно несколько вариантов использования метода упругого рассеяния — измерение полных сечений Q(E), измерение интегральных сечений $\overline{Q}(E)$, измерение дифференциальных сечений. Выбор того или иного варианта диктуется, с одной стороны, изучаемым диапазоном энергий, а с другой — возможностями и удобством технической реализации эксперимента.

Обычно при использовании быстрых пучков сечения рассеяния находятся по ослаблению ΔI интенсивности пучка I_0 в мишени известной плотности *n* и длины *l* с помощью выражения

$$\Delta I = I_0 \left[1 - \exp\left(-n\overline{Q}l\right) \right] \approx I_0 n\overline{Q}l,$$

где $\overline{Q}(E)$ — сечение (интегральное) выбывания частиц из пучка. При измерениях дифференциальных сечений обычно регистрируется ток частиц $I(\alpha)$, приходящих в детектор, расположенный под углом α к оси пучка. Связь $\overline{Q}(E)$ и $I(\alpha)$ с $\sigma(\theta)$ рассматривается ниже.

В грубом приближении энергия взаимодействия V в точке наибольшего сближения r_0 , энергия налетающей частицы $E_{\rm лаб}$ и угол ее $\theta_{\rm лаб}$ отклонения ($\theta_{\rm лаб} < 30^\circ$) связаны простым соотношением V (r_0) $\approx E_{\rm ла6} \theta_{\rm ла6}$. Этим соотношением удобно пользоваться при характеристике экспериментальных условий (как известно, $E_{\rm ла6} \theta_{\rm ла6} = \theta E$).

Техника молекулярных пучков на современном уровне не располагает простыми средствами создания нейтральных, однородных по энергии пучков частиц в диапазоне 1—10 эв, и поэтому использование пучков больших энергий связано с уменьшением абсолютных значений регистрируемых углов отклонения. Так, для практически удобного диапазона энергий $E_{\rm ла6} \sim 10^3$ эв исследование межмолекулярных сил в интервале $V \sim 1$ эв означает необходимость регистрации рассеяния на углы $\theta_{\rm ла6} \sim 10^{-3}$ рад. Первые эксперименты по изучению рассеяния на такие малые углы выполнены Амдуром (см. ²⁷), и к настоящему времени создано и описано ²⁷⁻²⁹ несколько установок для изучения рассеяния быстрых нейтральных пучков.

Наибольшей универсальностью с точки зрения возможностей выбора объектов исследования и метода обладает установка ²⁸, схема которой представлена на рис. З (ЭМУ — электрометрический усилитель, ЭПП самописец; назначение узлов 1-6 описано ниже). Единственным способом получения монокинетических нейтральных пучков высокой энергии $(E \ge 10^2 \ 3\theta)$ с приемлемой интенсивностью является перезарядка ускоренных ионов. Если источник должен обеспечивать получение пучков



Рис. 3. Схема установки для исследования рассеяния быстрых пучков нейтральных атомов и молскул.

любых атомных частиц, перезарядке. естественно, должна предшествовать селекция по массам. Резонансная или почти резонансная перезарядка селектированных по массе ионов позволяет превратить ионный пучок в нейтральный, практически не возмущая первоначальных траекторий и энергий частиц. Эти соображения положены в основу конструкции установки, показанной на рис. 3: 1 — источник ионов с электронной бомбардировкой, допускающий варьирование в широком диапазоне значений как энергии, так и тока ионизирующих электронов. Формируемый пучок ионов имеет ленточную форму; 2 — магнитный (120°) анализатор для селектирования ионов пучка в интервале масс от 1 до 400 а. е. м. при энергиях от нескольких сотен эв до 4—5 кэв; 3 — блок перезарядки с использованием газообразных или паровых (щелочные металлы) мишеней; 4 — блок отклоняющего конденсатора и монитора, контролирующего постоянство тока пучка.

После перезарядки и удаления из смешанного пучка ионов с помощью илоского отклоняющего конденсатора нейтральный пучок коллимируется узкой щелью. Дефект резонанса (определяемый разностью энергий термов систем A⁺ — В и A — B⁺ на бесконечности) может сильно уменьшаться при сближении частиц. Реализующаяся при этом перезарядка будет, однако, в отличие от резонансной, сопровождаться заметным отклонением частиц. Коллимация нейтрального пучка позволяет исключать вклад от перезарядки с нежелательной величиной дефекта резонанса.

5 — блок рассеивающей мишени с ионизационным датчиком для измерения давления в мишени и системой автоматического напуска. Мишень установлена на подвижном столике для юстировки ее положения. В целях повышения точности относительных измерений сечений для подачи газа в мишень используется специальный клапан, периодически переключающий подачу газа либо в камеру рассеяния, либо в рабочий объем. Этот прием позволяет автоматически учитывать рассеяние на фоне и, используя высокую стабильность расхода через клапан, отказаться от постоянной регистрации давлений в мишени. Определение абсолютных значений измеренных сечений можно проводить тогда только в специальных отдельных калибровочных измерениях.

6 — блок детектора и система регистрации. В качестве детектора используется открытый вторично-электронный умножитель, установленный на подвижной платформе. Она обеспечивает возможность наряду с измерением профиля падающего пучка проводить измерения токов частиц, рассеянных на углы в диапазоне до 10° (лабораторная система), т. е. дифференциальные сечения рассеяния. Нижний предел измерений по энергии и верхний по углу отклонения определяются в основном чувствительностью вторично-электронного умножителя. Принципиальная возможность резкого повышения чувствительности связана с применением в качестве детектора канального умножителя. Система регистрации включает в себя электрометрический усилитель, выход которого связан с цифровым вольтметром. Последний используется для преобразования сигнала (амплитуда — частота) с последующей регистрацией амплитуды пересчетным устройством (ПП-09М).

Доступная для этой схемы автоматизация измерений обеспечивает значительное их ускорение при повышении точности. В целом описанная установка обеспечивает:

1) получение хорошо коллимированных пучков нейтральных частиц (и ионов) фиксированной массы и энергии $(j^0 \sim 10^{-11} \ a \cdot cm^{-2}, \ j^+ \sim 10^{-10} \ a \cdot cm^{-2});$

2) возможность любых изменений энергии частиц пучка в интервале $3 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^3$ зв;

3) надежную регистрацию при измерениях углового распределения и ослабления рассеянного пучка с точным измерением плотности рассеивающего газа непосредственно в мишени;

4) возможность при использовании специальных мишеней перезарядки получать пучки метастабильных атомов благородных газов, молекул (N₂ и др.) с контролируемым содержанием примеси основного состояния.

интерпретации б) Проблема измеренных величин. Непосредственно измеренные ослабления пучка ΔI (E) и угловое распределение рассеянных частиц I (lpha) могут быть трансформированы в σ (θ) (а по σ (θ) в V (r)) только в случае идеальных геометрических условий, когда можно пренебречь конечными размерами детектора, рассеивающей мишени и сечения пучка и соответственно наличием спектра регистрируемых углов рассеяния. Обычно условия таковы, что детектор неспособен выделить из рассеянного потока частицы с отклонением только на угол от θ до θ + $d\theta$. Реальный детектор собирает частицы, рассеянные в конечном интервале углов, при этом эффективность сбора (реальный телесный угол) является функцией угла отклонения. Эта особенность детектора проявляется как при измерениях ослабления выбывания из пучка, так и при измерениях углового распределения рассеянного потока. Отсюда и возникает задача определения σ (θ , *E*) из измеренных величин $\Delta I(E)$ или $I(\alpha)$.

Естественной связью между величинами $\sigma(\theta) \Delta I(E)$ и $I(\alpha)$ является такая характеристика, как эффективность сбора рассеянных частиц, поскольку $\sigma(\theta)$ характеризует полное число рассеянных частиц, а ΔI и $I(\alpha)$ — соответственно измеренные доли выбывших из пучка и пришедших в детектор рассеянных частиц. Эффективность детектора удобно описывать с помощью введенной Кушем ³⁰ функции η (θ , l), определяющей нормированную к единице вероятность попадания в детектор частицы, рассеянной на угол θ (в лабораторной системе угол отклонения θ_{na6} при $\theta \ll 1$ прямо пропорционален θ) в точке, удаленной на расстояние l от детектора. Напротив, $1 - \eta$ дает вероятность выбывания из пучка. По физическому смыслу $\eta = N_{\pi}$ (θ)/N (θ) — отношение числа частиц, рассеянных на угол θ и попавших в детектор, к полному числу частиц, рассеянных на тот же угол.

Мы рассмотрим метод определения функции η (θ , l), упомянув о другом подходе к анализу измерений, развитом в работах Амдура и подробно описанном в статье ²⁷. В этом подходе с измеряемой величиной \overline{Q} (E) сопоставляют сечения $\langle \overline{Q} \rangle$, усредненные по углам, обусловленным конечной толщиной мишени, площадью детектора и формой распределения интенсивности по сечению пучка. При усреднении предполагается вполне определенный вид зависимости Q от угла θ (соответствующий потенциалу взаимодействия с обратностепенной зависимостью от расстояния), допускающий проведение интегрирования в замкнутой форме. Эти вычисления проводились для пучка и детектора как круглого ²⁷, так и прямоугольного ³¹ сечения.

В терминах эффективности детектора эти расчеты фактически соответствуют определению некоего апертурного угла θ_a , для которого при $\theta_{\text{лаб}} \leqslant \theta_a$ эффективность 1 — η детектора принимается равной 1, а при $\theta_{\text{лаб}} \gg \theta_a$ — равной нулю; измеряемые интегральные сечения $\overline{Q}(E)$ заменялись обрезанными при θ_a сечениями. Дефектом этого подхода является ограничение случаем обратностепенных потенциалов и введение довольно искусственных границ применимости получаемых параметров потенциала K и s.

Для измерений угловых распределений рассеянных частиц анализ и способ учета погрешностей, возникающих при интерпретации измерений в терминах дифференциальных сечений, дал Филиппенко³². Автор ограничился, однако, случаем малой и равной ширине высоты пучка и щели детектора. Поэтому полученные результаты неприменимы к случаю пучков ленточной формы.

Если воспользоваться введенной выше эффективностью детектора η (θ), то возможен более адекватный подход к анализу измерений ^{33, 34}, в котором, в отличие от работ ^{27, 32}, учет геометрических факторов проводится совершенно независимо от характера взаимодействия.

Легко выразить ослабление или ток частиц, ушедпих из соосного с пучком детектора, ΔI и ток I (α) в детекторе, отведенном на угол α от оси пучка, через дифференциальное сечение σ (θ , E) и эффективность регистрации η (θ). Эти выражения в обозначениях работы ³⁷ имеют вид

$$\Delta I = 2\pi n I_0 \int_0^{\pi} \sigma(\theta, E) \sin \theta \, d\theta \int_{l_0 + \Delta l}^{l_0 - \Delta l} A(l) \left[1 - \eta_0(\theta, l)\right] dl,$$
$$I(\alpha) = 2\pi n I_0 \int_0^{\pi} \sigma(\theta, E) \sin \theta \, d\theta \int_{0 + \Delta l}^{l_0 - \Delta l} A(l) \eta_{\alpha}(\theta, l) \, dl.$$

Вводя функцию

$$f_{0, \alpha} = \int_{\Delta l} A(l) \eta_{0, \alpha}(\theta, l) dl / \int_{\Delta l} A(l) dl,$$

называемую аппаратной, приходим к следующим удобным соотношениям, связывающим измеряемые величины с искомым сечением σ (θ , E):

$$\overline{Q}(E) = 2\pi \int_{0}^{\pi} \sigma(\theta, E) \left[1 - f_{0}(\theta)\right] \sin \theta \, d\theta, \qquad (8)$$

$$I(\alpha) = B \int_{0}^{\pi} \sigma(\theta, E) f_{\alpha}(\theta) \sin \theta \, d\theta, \qquad (9)$$

где B — численный множитель, включающий измеряемые на опыте величины $(n, \Delta l, I_0$ и т. д.).

ЗВ работах ^{33, 34} функции f_{0, а} были вычислены с помощью ЭВМ для ряда возможных комбинаций ширины детектора, профиля пучка, круглой и прямоугольной геометрии.

На рис. 4 приведены результаты вычислений f_0 , из которых видно, что значения аппаратной функции довольно сильно зависят от угла



Рис. 4. Аппаратные функции $f_0(\rho)$, описывающие эффективность регистрации частиц, рассеянных на данный приведенный угол ρ для детектора прямоугольной (*a*) и круглой (б) геометрии.

отклонения и лишь грубо могут аппроксимироваться ступенчатой функцией, соответствующей апертурному углу θ_a , использовавшемуся в работах ^{27, 31}. (ρ — безразмерный угол отклонения ³⁴. Значки у кривых универсальных зависимостей соответствуют различным видам распределения интенсивности (см. ³⁴).) Использование функций f_0 и f_{α} и выражений (8) и (9) позволяет осуществлять обращение измеряемых величин ΔI (\bar{Q} (E)), I (α) и получать зависимость σ (θ , E) или, совмещая измеренные и вычисленные величины ΔI и I (α), находить значения параметров потенциала заранее принятого вида. Так, в случае нецентральных потенциалов взаимодействия молекул выражение (8) с использованием (7) можно (например, для двухатомных молекул) представить в виде

$$\overline{Q}(E) = 2\pi \int_{(b)} db \int_{(\phi)} d^2 \phi \int_{(\chi)} b (\theta, E, \phi_n, \chi_n) [1 - f_0(\theta)] d^2 \cos \chi. \quad (10)$$

Если принять для межатомных взаимодействий потенциал вида $V = A \exp(-\lambda r)$, то с помощью процедуры Монте-Карло можно вычислить $\overline{Q(E)}$ для фиксированных значений A и λ . Таким образом, совмещая измеренную и вычисленную зависимости $\overline{Q}(E)$, определялись истинные значения A и λ . Пятикратный (в случае двухатомных молекул и семикратный — в общем случае) интеграл в (10) вычислялся с помощью ЭВМ БЭСМ-4 со статистической точностью 1-3%. При этом число рассчитанных траекторий достигало 10^4 . Типичный пример согласия вычисленной

и измеренной зависимостей $\overline{Q}(E)$ и $I(\alpha)$ для системы $N_2 - N_2$ показан на рис. 5.

Отметим, что вычисляемые зависимости \overline{O} (*E*) при выборе монотонных межатомных потенциалов оказываются всегда монотонными и практически линейными в координатах ln \overline{O} , ln E. Поэтому экспери- $\vec{a}_{.}\vec{\beta}^2$ ментально обнаруженным немонотонным (с изломом) зависимостям O(E). в принципе, должны соответствовать немонотонные межатомные потенциалы. Пример обращения измеренного углового распределения *I* (α) для той же системы $N_2 - N_2$ также показан на рис. 5, и его результатом является дифференциальное сечение $\sigma(\theta, E)$, показанное на том же рисунке. Экспериментальная зависимость σ (θ , E) может использоваться для определения параметров анизотропного потенциала. Для этого измеренные значения σ (θ, Е) можно, варьируя параметры A и λ , совместить с вычисленными по соотношению

$$\overline{\sigma}$$
 (θ , E) = $\int_{(\phi)} d^2 \phi \int_{(\chi)} (\Delta b^2 / \Delta \theta^2) d^2 \cos \chi;$



Рис. 5. Пример совмещения вычисленных по (9) и (10) (кружки) и измеренных (тонкие линии) значений $\overline{Q}(E)$ и $I(\alpha)$ для системы N₂ — N₂ при использовании аппаратных функций f_0 , f_{α} , параметров межатомного потенциала из табл. V (на стр. 53) и дифференциального сечения $\sigma(\theta)$, показанного жирной линией.

здесь подынтегральное выражение является следствием соотношения (1), $\Delta \theta^2 = (\theta_1^2 - \theta_2^2)$ определяется величиной фиксированного интервала $\Delta b = b_1 - b_2$, а $b(\theta, \varphi_n, \chi_n)$ может вычисляться по (7).

5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ

а) В заимодействие атомов благородных газов предгазов. Исследования взаимодействия атомов благородных газов представляются наиболее простыми как с методической точки зрения, так и с точки зрения интерпретации измерений. Именно для этих систем в 50-х годах были получены первые данные; чисто отталкивательное взаимодействие атомов позволило Амдуру надежно расшифровать полученные зависимости \overline{Q} (E) в терминах потенциала вида $V = K/r^s$.

Экспериментальную программу напих исследований мы также начали с благородных газов, поскольку сравнение позволяло оценить воспроизводимость независимо получаемых данных. Сводка полученных параметров K, s потенциала $V = K/r^s$ и A, λ потенциала $V = A \exp(-\lambda r)$ для атомов благородных газов приведена в табл. І ^{35, 36}. Сравнение энергий, вычисленных с помощью параметров табл. I со значениями экспериментальной работы ²⁷ и расчетов ^{37, 38}, обнаруживает близкое согласие

Таблица І

Система	К, эв.Å ⁸	s	Δr , Å	Система	К, эв∙Å ⁸	S	Δr, Å
He — He He — He Ne — Ne Ar — Ar Kr — Kr Xe — Xe He — Ne He — Ar	2,84,33781711382,546310,322,6	3,9 5,86 7,65 6,06 7,7 6,35 5,61 5,15	$\begin{array}{c} 0,87-1,23\\ 0,79-1,35\\ 1,7-2,18\\ 2,27-3,12\\ 2,4-3,02\\ 2,48-3,09\\ 1,3-1,65\\ 1,63-2,06 \end{array}$	He - Kr $He - Xe$ $Ne - Ar$ $Ne - Kr$ $Ne - Xe$ $Ar - Kr$ $Ar - Xe$ $Kr - Xe$	45,3 35,2 99,5 437 210 855 292 875	5,52 5,2 6,58 7,65 6,76 6,92 5,9 7,1	$\begin{array}{c} 2,67-2,04\\ 1,73-2,2\\ 1,93-2,49\\ 2,25-2,52\\ 2-2,56\\ 2,4-3,1\\ 2,48-3,27\\ 2,44-3 \end{array}$

Система	$A, \kappa \ni \delta \qquad \lambda, \dot{A}^{-1}$		Δr , Å	Система	А, нэс	λ, Å-1	Δr,Å	
He—He { Ne—Ne { Ar—Ar	$0,542 \\ 0,212 \\ 4,55 \\ 440 \\ 2,54$	7,054,304,516,203,56	$\begin{array}{c} 0,20{}0,35\\ 0,35{-}1,50\\ 0,60{-}1,35\\ 1,35{-}1,80\\ 0,8{-}2,3 \end{array}$	Kr-Kr { Xe-Xe {	$4,8 \\ 0,67 \\ 7,15 \\ 1,64$	$3,49 \\ 2,6 \\ 3,46 \\ 2,64$	1,0-2,252,2-3,01,21,82,8-3,3	

практически для всех систем. Согласие независимых экспериментальных определений V(r), осуществленных на установках с существенно различной геометрией, является убедительным свидетельством надежности данных, получаемых методом рассеяния быстрых пучков.

При обработке первых измерений на благородных газах, проводившейся методом вычисления эффективной апертуры по методу ²⁷, делалось



Рис. 6. Схема измерений углового распределения рассеянных частиц.

предположение о справедливости обратностепенного потенциала с постоянными параметрами K и *s* в интервале расстояний сближения, соответствующем всему набору углов отклонения в детекторе. Можно ожидать, что в реализующейся для условий эксперимента широкой области расстояний сближения потенциал меняет крутизну, т. е. показатель *s* не будет постоянным. Для проверки справедливости допущения о постоянстве параметров K и *s* и устранения расхождения измерений Амдура для системы Не — Не с теоретическими расчетами ³⁹ была предпринята серия измерений углового распределения потока рассеянных частиц $I(\alpha)^{40}$. Схема этих измерений приведена на рис. 6 (где 1 — пучок быстрых частиц, 2 — мишень, 3 — отклоняющий конденсатор для удаления частиц, изменивших при рассеянии зарядовое состояние ⁴⁰, 4 — детектор). Восстановленные по измеренным $I(\alpha)$ с помощью аппаратной функции зависимости $\sigma(\theta)$ в двойном логарифмическом масштабе) имеет место в ограниченном интервале углов (а соответственно и прицельных расстояний). Это обстоятельство подчеркивает необходимость весьма осторожного использования обратностепенной зависимости. Воспользовавшись методом О. Б. Фирсова, можно по известной σ (θ) найти V (r); полученные для экспоненциальной аппроксимации $V = A \exp(-\lambda r)$ параметры A, λ и область их применимости также представлены в табл. І. На рис. 7 показаны для сравнения потенциальные кривые системы Не — Не, полученные из измерений I (α) и \overline{Q} (E) ^{35, 40, 42}, а также вычисленные теоретически ³⁸, ³⁹ (жирная линия соответствует параметрам A, λ табл. I; I — по ⁴¹, 2 — ⁴², 3 — ³⁹, 4 — ³⁸). Как видно, согласие этих результатов хорошее. Кстати, из рис. 7 видно согласие экспериментально найденных и рассчитанных значений V при r < 0,5 Å; упоминавшееся выше расхожпение для Не объяснялось неправильной интер-

претацией прежних измерений и было устранено в недавней работе ⁴². Информация о поведении потенциала при энергиях взаимодействия $V \ge 3 - 5$ зв представляет хорошую возможность проверки точности расчетов на основе статистической теории атомов Томаса — Ферми — Дирака ⁴³.

Сравнение обнаруживает согласие в пределах множителя ~ 2 ; экспериментальные значения V(r) лежат ниже вычисленных. Существенно лучшее согласие имеет место с вычислениями Гайдаенко и Никулина³⁸, использовавших для расчетов потенциала хартри-фоковские распределения электронной плотности атомов.

Для несимметричных пар атомов экспериментальные данные табл. І и работы ²⁷ хорошо подтверждают правило комбинирования ($V_{ij} = (V_{ii}V_{jj})^{1/2}$). Таким образом, правило комбинирования можно считать экспериментально обоснованным в случае атомов благородных газов для диапазона энергий взаимодействия $V \leq 1$ эв. Проверки этого правила в области





больших энергий не делалось; можно принимать его на основании работ ^{38, 43} справедливым и в этой области.

Определение V(r) при малых расстояниях сближения приобрело в последнее время интерес в связи с определением абсолютных сечений возбуждения оптических переходов при атомных столкновениях ⁴⁴⁻⁴⁵. В частности, для ионов щелочных металлов (изоэлектронных атомам благородных газов) были получены энергетические пороги возбуждения $E_{\rm п}$ и сделана попытка интерпретировать механизм возбуждения на основе представлений о квазипересечениях термов, соответствующих атомам в возбужденном и основном состояниях. Оценки положения точки квазипересечения r_c и соответственно величин сечений легко получить из потенциальных кривых для пар изоэлектронных атомов благородных газов по условию $V(r_c) = E_{\rm п}$. Именно таким образом для системы $K^+ - Ar$ (идентичной Ar - Ar) можно по $E_{\rm n} = 140$ зе определить $r_c =$ = 0,76 (в отличие от значения 1 Å, найденного в работе ⁴⁴). Воспользовавшись правилом комбинирования, можно построить потенциальные кривые для систем $K^+ (\equiv Ar) - He$, Ne, Kr, Xe и оценить по экспериментальным значения $E_{\rm n}$ ⁴⁶ положение точек квазипересечения r_c . 6) В заимодействие атомов H, O, F и благородных газов. Исследование пар из этих атомов представляло интерес в связи с обнаружением существования соединений благородных газов ⁴⁶ и проблемой поступательной релаксации быстрых частиц в инертном замедлителе. Если в первом случае исследование взаимодействий может способствовать решению квантовохимической задачи о количественном описании и предсказании свойств синтезируемых соединений, то во втором знание энергетических спектров замедляемых частиц открывает возможность изучения природы реакций горячих (т. е. с энергиями, превышающими тепловые) атомов.

Наблюдаемые для этих систем зависимости Q(E) в основном монотонны ⁴⁷⁻⁴⁹, и в этих работах они интерпретировались в терминах потенциала вида $V = K/r^s$. Неточность в оценке апертурного угла θ_a в работах ^{47, 48} приводила к некоторому искажению значений параметра K, поэтому результаты были заново обработаны с экспоненциальной аппроксимацией межатомных потенциалов и точным учетом апертурных эффектов. Полученные значения параметров A и λ потенциала $V = A \exp(-\lambda r)$ для атомов H, O, F и атомов благородных газов сведены в табл. II (параметры для систем, включающих атомы Kr, Xe, получены по значениям

Таблица II

Система	А, эв	λ, Å-1	Система	А, эв	λ, Å-1
H - He H - Ne H - Ar H - Kr H - Xe O - He O - Ne O - Ar	87 239 980 870 3260 1200 925 2940	3,59 4,22 4,53 4,31 4,63 5,28 4,25 4,23	OKr $O Xe$ $F He$ $F Ne$ $F Ar$ $F Kr$ $F Xe$	14450 204 630 2720 9780 12400 27200	5,20 3,6 4,91 5,18 4,82 5,23 5,38

 \overline{Q}^{47-49} , исправленным на уточненную величину постоянной ионизационного манометра).

Для систем, включающих атомы H, может возникнуть вопрос о правомерности анализа результатов на основе классического описания. Подробный анализ, проводившийся для системы H — H₂ и описанный ниже, показал, что малость аппаратной функции в области углов, требующих квантового описания, сильно подавляет ошибки, связанные с использованием классической механики. Хотя, строго говоря, правильные значения A и λ следовало бы получать с помощью квантовой зависимости дифференциального сечения, вычисления для системы H — H₂ подсказывают, что реальные ошибки определения V (r) в области ≤ 1 зе таковы, что соответствующее отклонение от истинных значений, по-видимому, не превышает $\sim 20\%$. Именно эти соображения и громоздкость вычислений по квантовым формулам вынудили нас пока ограничиться указанной точностью.

Как уже говорилось, системы, включающие атомы О и F, представляют интерес в связи с проблемой квантовохимического предсказания свойств соединений благородных газов ⁴⁶. Выполненные расчеты V (r) для систем О — He, Ne, F — He, Ne (и H — He) ⁵⁰ можно сопоставить с экспериментальными определениями. Такое сравнение (рис. 8) обнаруживает плохое согласие и может служить указанием на необходимость уточнения приближений, используемых в квантовохимических расчетах. Плохое согласие имеется также и для вычислений, проделанных Гайдаенко и Никулиным ³⁸: вычисленные значения V (r) систематически выше экспериментальных. Отметим, что расхождение с расчетами, например работы ⁵¹, для системы Н — Не частично может быть обусловлено использованием классического описания рассеяния и легко устранимо.

Обнаруженные в измерениях 4^{77} особенности рассеяния атомов О, F на Kr, Xe (изломы зависимостей \overline{Q} (E)) могут представлять интерес с точки зрения объяснения образования связи в соответствующих системах. Хотя более обоснованные заключения можно будет сделать лишь на основании тщательного изучения дифференциальных сечений, однако уже в работе 4^{77} отмечалась возможность объ-

яснения этих аномалий влиянием терма связанного состояния. Данные для систем, включающих атомы водорода, использовались нами в ⁴⁸ для вычислений величины $\Delta-$ средней логарифмической потери энергии — используемой в кинетической теории реакций горячих атомов. Расчеты соответствовали случаю замедления атомов трития Т (эквивалентных по электронной оболочке атомам Н) в различных благородных газах. Непосредственно из данных изучения реакций горячих атомов удается определить не абсолютное значение Δ , а лишь отношение их для различных замедлителей; сравнение отношений, вычисленных по нашим данным, и значений из работы 52 обнаружило плохое



Рис. 8. Сравнение результатов экспериментального (1) и теоретического (2 и 3) определения потенциала взаимодействия для системы F — Не (2 — по 38, 3 — 50).

их согласие, что связано, видимо, с грубостью приближений кинетической теории ¹³ реакций горячих атомов. Перспективным представляется использование информации о потенциалах для моделирования на ЭВМ процессов прохождения быстрой частицы в смеси реагент — инертный замедлитель. Такой подход, использующий технику Монте-Карло, был развит в работе ¹⁴ и позволил для принятого вида функции возбуждения реакции

$$S_{\rm x} = S_0 \, [1 - (E_{\rm II}/E)]^p \, \exp \left(-\beta/E\right) \tag{11}$$

 $(S_0 = \pi b_x^2, b_x -$ «химический радиус», E_{Π} — пороговая энергия, p, β — параметры, определяющие вид зависимости S_x от энергии E) осуществить подбор значений β и p, обеспечивающих наилучшее согласие вычисленных и измеренных выходов продуктов реакций

$$CH_4 + T \rightarrow CH_3T + H$$
, $CH_4 + T \rightarrow HT + CH_3$.

Полученные в настоящее время результаты ^{14, 15} подтверждают большие возможности этого подхода, основанного на стохастическом подсчете результатов столкновений в различных (упругом и неупругом) каналах, для количественного описания реакций, протекающих при надтепловых энергиях.

Данные табл. II показывают, что значения параметра λ в последовательном ряду атомов благородных газов не соответствуют обычно принимаемому предположению о прямой его пропорциональности потенциалу ионизации ⁵³. В соответствии с этим предположением значение λ должно было уменьшаться при переходе от Не к Хе, однако уменьшение не наблюдается (табл. II). в) В заимодействие атомов благородных газов с молекулами. Изучение взаимодействия атомов благородных газов и молекул позволяет существенно расширить круг исследуемых систем (включив новый фактор — пространственную анизотропность потенциала) и при этом избежать осложнений, связанных с химическим взаимодействием. Были изучены системы He — H₂³⁶, Ar — N₂, O₂⁵⁴, He — CH₄⁵⁵ и все комбинации атомов благородных газов с молекулами CO₂⁵⁶ и N₂O⁵⁷.

Учитывая структуру молекул, обработка измеренных зависимостей в терминах сферически-симметричного потенциала представляется очень грубым приближением, хотя и использовавшимся в работах ^{36, 54, 55}. В связи с этим результаты для ряда систем были обработаны заново, что позволило в рамках схемы аддитивного потенциала описанным выше методом найти параметры A и λ межатомных потенциалов. В табл. III дана

Таблица III

Система	A, 1:26	λ, Å-1	$ar{A}$, кэв	λ̄, Å-1	Система	А, кэв	λ, Å-1	Ā , кэв	λ <u>,</u> Å-1
$\begin{array}{c} \mathrm{He}-\mathrm{H_2}\\ \mathrm{He}-\mathrm{CH_4}\\ \mathrm{Ar}-\mathrm{O_2}\\ \mathrm{Ar}-\mathrm{N_2}\\ \mathrm{He}-\mathrm{CO_2}\\ \mathrm{He}-\mathrm{N_2O}\\ \mathrm{Ne}-\mathrm{CO_2} \end{array}$	$ \begin{vmatrix} 0,098 \\ 0,41 \\ 4,07 \\ 1,09 \\ 0,3 \\ 0,12 \\ 2,31 \end{vmatrix} $	3,65 4,82 4,25 3,51 3,87 3,19 4,63	$\begin{array}{c} 0,21\\ 6,12\\ 14,18\\ 28,76\\ 1,41\\ 0,55\\ 32,6 \end{array}$	3,54 4,40 4,17 3,46 3,42 2,98 4,38	$ \begin{array}{c} \mathrm{Ne}-\mathrm{N_2O}\\ \mathrm{Ar}-\mathrm{CO_2}\\ \mathrm{Ar}-\mathrm{N_2O}\\ \mathrm{Kr}-\mathrm{CO_2}\\ \mathrm{Kr}-\mathrm{CO_2}\\ \mathrm{Ke}-\mathrm{CO_2}\\ \mathrm{Xe}-\mathrm{CO_2}\\ \mathrm{Xe}-\mathrm{N_2O} \end{array} $	$ \begin{vmatrix} 0,84\\7,88\\1,47\\14,4\\2,58\\46,2\\6,8 \end{vmatrix} $	$\begin{array}{r} 3,93 \\ 4,63 \\ 3,7 \\ 4,72 \\ 3,78 \\ 5,0 \\ 4,02 \end{array}$	$\begin{smallmatrix} 5,68\\122\\11,4\\269\\22,5\\1058\\68,33\end{smallmatrix}$	3,63 4,42 3,53 4,55 3,63 4,82 3,85

сводка значений параметров A, λ межатомных потенциалов, полученных таким образом (диапазон применимости этих значений 0,1-10 $_{26}$). В табл. III включены также значения \overline{A} и $\overline{\lambda}$ параметров экспоненциальной зависимости $\overline{V}(R) = \overline{A} \exp(-\overline{\lambda}R)$, аппроксимирующей усредненный по ориентациям полный потенциал $\overline{V}(R) = \overline{\sum} V(r_{ij})$. Интересно отметить здесь, что значения потенциальной энергии, даваемые \overline{V} , примерно вдвое выше значений, получаемых из измерений $\overline{Q}(E)$ в приближении ТЦО. Поэтому модель ТЦО нельзя считать оправданной для систем рассмотренной структуры. Подобные расхождения указывают на ошибку предложенного в работе ²⁸ метода определения межатомных потенциалов путем разбиения эффективных сферических потенциалов (например, системы $N_2 - Ar$) на «атомные» вклады $V(\langle N \rangle - Ar \rangle$. Использование заниженных «атомных» вкладов при последующих операциях комбинирования $(V (\langle N \rangle - Ar))$ и V (Ar - Ar)), например, и усреднения будет приводить к занижению межмолекулярных $V (N_2 - N_2)$ -потенциалов.

Следует заметить, что занижение, относительно истинных значений, может проявиться только при справедливости правила комбинирования межатомных потенциалов, которое в работе ²⁵ просто постулировалось. Ниже, однако, будет показано, что в общем случае межмолекулярного взаимодействия это правило неверно. В связи с этим обнаруженное в недавней работе ⁵⁸ согласие комбинированных потенциалов с нашими прямыми определениями ⁶ является, по-видимому, следствием компенсации ошибок. Против такого использования аддитивной схемы для полуэмпирического конструирования межмолекулярных потенциалов имеется еще одно указание ⁵⁵; как показано в работе ⁵⁵, прямое комбинирование потенциалов V (He — CH₄) и V (He — He), соответствующих бесструктурным центрам отталкивания, дало для V (CH₄ — CH₄) значительно лучшее согласие, чем использование аддитивной схемы и комбинирование потенциалов взаимодействия атомов $\langle H \rangle$ и He.

Поверхность потенциальной энергии, полученную на основе схемы аддитивного взаимодействия, можно в случае линейных молекул описать аналитическим выражением вида (5). Для гомоядерных молекул в разложении (5) будут присутствовать только четные члены и значения соответствующих параметров могут легко подбираться численным образом, при этом эффективно преодолевается трудность определения параметра несферичности β_l . Подобное компактное представление поверхности потенциальной энергии (далее ППЭ) будет удобно для использования в расчетах, например, возбуждения внутренних степеней свободы.

Для ППЭ системы He — H₂ в работах ^{59, 60} приведены значения параметров A₀, λ₀, β₁ поверхности потенциальной энергии, полученные на основании квантовомеханического расчета энергии этой системы. Интересно

отметить, что усредненный по ориентациям потенциал 59 описывается экспоненциальной функцией, значения параметров которой $\overline{A} = 220$ эв, $\overline{\lambda} = 3.53$ Å⁻¹ практически совпадают со значениями в табл. III. С помощью выражения (6), включив в него функцию f_0 (θ), можно провести вычисления измеряемых сечений и сравнить теоретическую и экспериментальную зависимости $\overline{O}(E)$. На рис. 9 проводится сравнение экспериментальной (жирная линия, кружки — вычисленная зависимость с параметрами А и λ табл. III) и рассчитанных для $\Pi\Pi \exists 59, 60$ зависимостей \overline{O} (E). Это сравнение достаточно ясно указывает на предпочтительность ППЭ работы 59 перед ППЭ в работе 60. На рис. 9 показаны также примеры совмещения измеренных (жирные линии) и вычисленных (1) с параметрами A, λ табл. IV и V зависимостей \overline{O} (E).

Включенные в табл. III данные для систем атом благородного газа — CO₂ или N₂O позволяют сделать вывод, касающийся возможной корреляции значений потенциальных параметров (λ — в первую очередь) с атомными свойствами. Распространенным, но строго справедливым только для взаимодействия на сравнительно больших расстояниях является представление, что величина λ прямо пропорциональна потенциалу ионизации взаимодействующих атомов, и, таким образом, при переходе в ряду атомов благородных газов от легких к тяжелым λ соответственно должна уменьшаться (см., например, ⁶¹). Данные табл. III указывают на противоположную тенденцию. Этот факт делает проблематичной попытку установления простых корреляций подобного рода и потребует, по-видимому, для их выявления дальнейшего расширения круга исследованных систем. Здесь интересно также отметить, что значения параметров А и λ для изоэлектронных молекул CO₂ и N₂O не одинаковы. Ниже будут представлены аналогичные данные по другим изоэлектронным молекулам (N₂, CO). Таким образом, и это практически удобное приближение изоэлектронности нельзя считать справедливым в случае короткодействую-

4 уФН, т. 107, вып. 1



Рис. 9. Сравнение вычисленных по теоретическим ППЭ системы H_2 — Не (1 — по (10), 2 — ⁵⁹, 3 — ⁶⁰) зависимостей $\overline{Q}(E)$ с измеренными величинами (4).

щих межмолекулярных сил. Данные табл. III представляют хорошую возможность для проверки предсказаний теорий ударного возбуждения молекулярных степеней свободы и соответственно вычислений релаксационных характеристик различных газовых смесей. Модель взаимодействия, используемая в различных теориях, -- это модель аддитивных потенциалов 7, и поэтому надежные значения параметров для них позволят связывать причину расхождения рассчитанных и измеренных сечений (вероятностей) поступательно-колебательных переходов или времен релаксации с дефектами используемых в теории приближений. В работе 62 были проведены детальные расчеты времен релаксации колебаний в широком интервале температур для смеси O₂ — Ar. В расчетах использовалось «расщепление» потенциала работы 54, соответствующего точечным центрам, а использовавшееся значение параметра A ($A = 32\ 250\ {\it se}$) заметно отличалось от приведенного в табл. III. Можно ожидать, что повторение подобных расчетов с новыми данными позволит сделать более надежные заключения о справедливости классического описания процесса поступательно-колебательных переходов и соответственно расширить практические приложения расчетных программ.

г) В з а и м о д е й с т в и е а т о м о в Н, N, О с м о л е к ул а м и. В рассматриваемой здесь группе систем мы встречаемся с необходимостью учитывать возможность проявления «химического взаимодействия». Одним из стимулов к исследованию систем, включающих атомы





Рис. 10. Типичные примеры аномальных (с изломом) экспериментальных зависимостей $\overline{Q}(E)$.

Рис. 11. Сравнение вычисленных по теоретической ППЭ ⁶⁶ системы $H - H_2$ и измеренных значений $\overline{Q}(E)$ (кружки).

H, N, O и молекулы H₂N₂, O₂ ⁶³, CO, NO ⁶⁴, CO₂, N₂O, CH₄ ^{57, 65}, являлась необходимость получения данных для вычисления кинетических свойств диссоциированных газовых смесей. Возможность исследования проявлений химического взаимодействия на расстояниях сближения порядка характерных длин связей в молекулах также дает серьезный стимул для изучения подобных систем.

Для большого числа перечисленных выше систем измеренные зависимости \overline{Q} (*E*) обнаруживают аномальное по сравнению с ходом для рассмотренных ранее систем поведение. На рис. 10 и 11 показаны эти зависимости для систем Н — CH₄, O — N₂, O — CH₄, H — H₂ и др. (на рис. 11 три кривых соответствуют измерениям с детектором различной ширины). В табл. IV приводятся значения параметров межатомных (A, λ) и усредненных $(\overline{A}, \overline{\lambda})$ атомно-молекулярных потенциалов взаимодействия для некоторых исследованных систем.

Аномальность зависимостей \overline{Q} (*E*), грубо говоря, проявляется в изломах, которые столь значительны, что при совмещении не могут воспроизводиться на основе использования монотонных межатомных потенциалов

Таблица IV

Систе ча	Α, κэε	λ, Å-1	\overline{A} , кәв	λ, Å-1	Система	А, кэв	λ, Å-1	$ar{A}$, кэв	λ, Å-1
$\begin{array}{c} \mathbf{O}-\mathbf{H_2}\\ \mathbf{O}-\mathbf{N_2}\\ \mathbf{O}-\mathbf{O_2}\\ \mathbf{O}-\mathbf{CO}\\ \mathbf{O}-\mathbf{NO}\\ \mathbf{O}-\mathbf{NO}\\ \mathbf{O}-\mathbf{CO_2}\\ \mathbf{N}-\mathbf{O_2} \end{array}$	0,087 2,88 2,56 0,87 1,1 1 1,17	3,64 5,23 5 4,06 4,06 4,06 4,25	0,186 11,35 10,25 1,22 3,14 7 3,87	3,56 5,12 4,85 3,56 3,95 3,89 4,13	$ \begin{array}{c} N-N_2\\ N-CO\\ N-NO\\ N-CH_4\\ H-O_2\\ H-N_2 \end{array} $	$\begin{array}{c} 0,25\\ 0,6\\ 1,74\\ 0,25\\ 0,33\\ 0,54 \end{array}$	3,4 3,84 4,35 4,2 4,73 4,62	0,62 1,57 5,33 3,7 1,24 1,74	3,31 3,72 4,21 3,95 4,6 4,52

взаимодействия. Кроме того, при изломах типа системы $H - CH_4$ зависимость $\overline{Q}(E)$ вообще не может быть описана никакой разумной комбинацией потенциалов отталкивания. Эти качественные соображения можно проиллюстрировать, воспользовавшись результатами ¹¹ для системы $H - H_2$. Система $H - H_2$ как классический объект теоретической химической кинетики подверглась наиболее детальному анализу, и для нее имеются достаточно надежные теоретические определения поверхности потенциальной энергии (см. библиографию в статье ⁶⁷). Одно из наиболее точных представлений ППЭ, использовавшееся для исследования динамики реакции изотопного замещения ¹⁰, было дано Тангом и Карплусом ⁶⁶. Адиабатическая (в смысле неизменности равновесного расстояния в H_2) ППЭ имеет согласно ⁶⁶ вид

 $V(R, \gamma) = V_0(R) + V_2(R) P_2(\cos \gamma) + V_4(R) P_4(\cos \gamma)$

и может использоваться для расчета измерявшейся в работе 63 зависи-мости \overline{O} .

Как отмечалось выше, при известном V (R) вычисление дифференциальных сечений рассеяния можно осуществить на основе классической или квантовой механики. В случае рассеяния тяжелых атомов классическое описание вполне естественно, однако для системы Н - Н2 необходимо его обосновать либо использовать квантовые соотношения. Использование классической механики в работе 11, позволившее значительно уменьшить объем вычислений, оправдывалось следующим. На рис. Ї для двух крайних значений энергии $(E_{\pi}=600$ и 4000 $_{26})$ показан ход $\sigma_{\kappa\pi}$ (θ) классического (прямые) и $\sigma_{\kappa B}$ (θ) квантового дифференциальных сечений, вычисленных для потенциала $V = K/r^s$ (K = 1,12 эв, s = 3,7), аппроксимирующего в области малых энергий ход ППЭ из работы 66. На рис. 1 видно, что граница перехода от классической зависимости к квантовой является размытой, так как и при углах меньше θ_{κ} различие величин $\sigma_{\kappa_{JI}}$ и $\sigma_{\kappa_{B}}$ малы. В этой ситуации, учитывая обрезающее действие аппаратной функции ($f_0 \rightarrow 1$ при $\theta \ll 10^{-3}$; рис. 4), можно провести вычисление $\overline{Q}(E)$ по формуле для обрезанного (при $\theta_{\min} = \theta_{\rm H}/2\pi$) интегрального сечения. Значения обрезающих углов указаны на рис. 1 4* пунктирной линией. Контрольные вычисления интегральных сечений с использованием $\sigma_{\rm KB}$ показали, что различие $\overline{Q}_{\rm ofp}$ и $\overline{Q}_{\rm KB} < 5\%$ и постоянно по знаку ($\overline{Q}_{\rm KB} > \overline{Q}_{\rm ofp}$). Эти результаты являются известным обоснованием использования классического описания рассеяния и гарантируют правильное воспроизведение зависимости $\overline{Q}(E)$ для выбранного потенциала. Поскольку ППЭ из работы ⁶⁶ характеризуется угловой зависимостью, для вычисления $\overline{Q}(E)$ использовалось соотношение типа (6).

Вычисленные для трех детекторов зависимости $\overline{Q}(E)$ сравниваются с измеренными на рис. 11, из которого видно, что неудовлетворительное согласие их проявляется не только в расхождении абсолютных значений $\overline{Q}(E)$, но (что более важно) и в невоспроизведении характерных изломов измеренных зависимостей $\overline{Q}(E)$. Расхождение вычисленных и измеренных зависимостей можно объяснить двояко. Во-первых, возможно проявление неучтенного в расчете дополнительного канала рассеяния (неупругого); во-вторых, можно ожидать, что ППЭ из ⁶⁶ недостаточно точна.

В работе 11 была сделана попытка феноменологически учесть эффект дополнительного неупругого канала. Наиболее вероятным неупругим процессом здесь можно считать реакцию замещения, осуществляющуюся при сближении партнеров до некоторого характерного расстояния. Вследствие большой относительной скорости и малости передаваемого атомам молекулы импульса, речь здесь, очевидно, идет о виртуальной реакции с образованием новой связи только на время порядка времени пролета. С точки зрения взаимодействия осуществление виртуальной реакции означает, что быстрый атом на уходящей ветви траектории будет вместо отталкивания испытывать притяжение. Попытка учесть возможность для некоторой части рассеиваемых атомов иметь «составную» траекторию в работе 11 не позволила, однако, улучшить согласие с экспериментальными данными. Дальнейший более строгий анализ (с отказом для этой системы от чисто классического описания рассеяния), как нам представляется, может позволить разрешить возникшее противоречие; нельзя также исключать возможности уточнения, использованной в расчетах ППЭ в работе 66. Отметим, что более показательным будет сравнение не для интегральных Q(E), а для дифференциальных сечений рассеяния $\sigma(\theta, E)$.

Качественно аналогичные аномалии зависимостей $\overline{Q}(E)$ были обнаружены для систем D, H, O — CH₄ (см. рис. 10). Интересным является различие величин $\overline{Q}(E)$ и смещение точки излома зависимостей $\overline{Q}(E)$ для D — CH₄ по сравнению с H — CH₄.

Наряду с особенностями обсуждавшегося вида в измерениях были обнаружены изломы, «направленные» и в противоположную сторону. Типичными примерами здесь могут являться зависимости \overline{Q} (E) для O - CO, $O - N_2$ ⁶⁴. Важным обстоятельством является то, что расчет \overline{Q} (E) для подобных систем на основании схемы суммирования межатомных отталкиваний не позволяет достичь полного совмещения с измеренными зависимостями (данные табл. IV соответствуют приближенному совмещению). Поэтому вполне обоснованно ожидать, что и в этих случаях проявляется возмущающий упругое рассеяние химический канал. При совмещении измеренных и вычисленных зависимостей \overline{Q} (E) параметры Aи λ подбирались из кривых, обеспечивающих совмещение со сглаженным (для изломов) ходом. Поэтому, за исключением систем (N - N₂, N - O₂, O - H₂) (табл. IV), статистическая точность вычисления \overline{Q} (E) принималась равной 3% вместо обычной 1%. Обнаруженные для химически активных систем особенности хода зависимости $\overline{Q}(E)$ и невозможность их описания на основе потенциальной поверхности чисто отталкивательного типа дают основание полагать, что использование техники рассеяния быстрых пучков открывает перспективу эмпирического нахождения ППЭ, описывающих химические реакции. Естественно, что наиболее надежная информация будет получаться в измерениях дифференциальных сечений.

Воспользовавшись принятым в квантовой химии (см., например, книгу⁹) представлением ППЭ реакции в виде комбинации парных потенциалов притяжения и отталкивания, можно решить обратную задачу определения соответствующих параметров по данным рассеяния.

Так, задаваясь разумным с точки зрения уже имеющейся информации (спектроскопической, кинетической и т. п.) ходом межатомных потенциалов, представляется вполне достижимым на основе соотношений (3), (7), (11) путем варьирования параметров потенциалов осуществить совмещение измеренных дифференциальных сечений с вычисленными. Полученная таким путем эмпирическая поверхность будет соответствовать «замороженному» значению длины связи r_e в молекуле, т. е. описывать лишь входную долину ППЭ реакции. Однако можно ожидать, что это — вполие достаточная основа для построения чисто эмпирических поверхностей, обеспечивающих описание простейших химических реакций типа замещения или отрыва. Эта возможность представляет, очевидно, одну из наиболее заманчивых перспектив применения метода рассеяния быстрых пучков.

д) В за и модействия молекулярных систем был проведен в связи с практическими потребностями расчета коэффициентов переноса в газовых смесях типа планетных атмосфер при различных температурах. Кроме того, здесь ставилась задача экспериментальной проверки ряда известных в литературе²⁷ моделей и методов определения межмолекулярных сил. В табл. V дан перечень исследованных в работах ^{6, 54} систем и приведены

Т	а	б	Л	и	ц	a	Ņ
---	---	---	---	---	---	---	---

Система	А, кэв	λ, Å-1	Ā , кэв	λ, Å-1	Система	Α, κθβ	λ, Å-1	\overline{A} , кэв	λ , Å-1
$ \begin{array}{c} & \\ H_2 - H_2 \\ N_2 - N_2 \\ N_2 - C_2 \\ N_2 - CO \\ N_2 - NO \\ N_2 - CO_2 \\ N_2 - N_2O \\ O_2 - O_2 \\ O_2 - O_2 \\ O_2 - CO \\ O_2 - NO \end{array} $	$\begin{array}{c} 0,059\\ 0,367\\ 0,245\\ 0,9\\ 0,73\\ 1,17\\ 0,44\\ 0,15\\ 0,41\\ 0,83\\ \end{array}$	3,37 3,27 3,16 3,79 3,78 4,06 3,5 3,0 3,27 3,94	$\begin{array}{c} 0,246\\ 2,29\\ 1,43\\ 7,06\\ 5,78\\ 30\\ 6,77\\ 0.82\\ 2,7\\ 7,62 \end{array}$	3,22 3,16 3,02 3,66 3,64 3,78 3,25 2,85 3,15 3,78	$\begin{array}{c} O_2 - CO_2 \\ NO - NO \\ NO - CO \\ CO - CO \\ CO_2 - CO_2 \\ O_2 - CO_2 \\ N_2O - N_2O \\ CH_4 - CH_4^* \\ NH_3 - NH_3^* \end{array}$	0,490,330,570,650,8971,090,407	3,58 3,4 3,63 3,6 3,81 3,96 3,54 -	8,72 2,16 4,28 4,74 19,2 44,9 10,76 23,9 0,12	3,33 3,26 3,49 3,47 3,55 3,43 3,07 4,35 2,65

параметры A и λ экспоненциальных межатомных потенциалов $V = A \exp(-\lambda r)$. В табл. V включены параметры \overline{A} и $\overline{\lambda}$ усредненных по ориентациям суммарных потенциалов, аппроксимируемых экспоненциальной функцией $\overline{V} = \overline{A} \exp(-\overline{\lambda}R)$ (системы, отмеченные звездочками, обработаны в приближении ТЦО).

Для гомоядерных молекул использование описанной выше аддитивной схемы не вызывает затруднений, при переходе к негомоядерным молекулам возникает вопрос о тождественности потенциалов для различных атомных пар. Наличие единой электронной оболочки молекулы делает оправданным приближение тождественных потенциалов, и отказ от него возможен лишь для экспериментов с поляризованными частицами. При современном уровне эксперимента, не позволяющем проводить подобные измерения, оно оказывается практически единственно возможным.

По данным табл. V (и табл. IV) можно вычислять значения так называемых приведенных интегралов столкновения $\overline{\Omega}^{l,s}$ (см. ¹) и находить соответственно в диапазоне температур 1000—15 000 °К коэффициенты переноса для газовых смесей, включающих упомянутые компоненты



Рис. 12. Вязкость воздуха при высоких температурах, вычисленная на основе экспериментальных данных о потенциалах взаимодействия соответствующих компонент диссоциирующего воздуха.

в произвольных концентрациях. Такие расчеты вязкости (теплопроводности) для воздуха описаны в работе ⁵ и



Рис. 13. Сравнение анизотропных потенциалов взаимодействия молекул H_2 (табл. V) для трех относительных ориентаций молекул с результатами квантовомеханического расчета ⁷⁰.

результаты приведены на рис. 12. Следует заметить, что расчеты в работе ⁵ проводились на основе потенциалов, соответствующих модели ТЦО, поэтому можно ожидать, что данным табл. IV и V будут соответствовать значения η (λ), примерно на 10% бо́льшие приведенных на рис. 12.

Данные табл. IV и V позволяют провести количественную проверку предложенного в работе ⁶⁸ варианта полуэмпирического метода определения межатомных и межмолекулярных потенциалов. При использовании спектроскопической информации этим методом в работах ⁶⁸ были найдены значения параметров A и λ экспоненциального потенциала взаимодействия, например, атомов O, N, входящих в молекулы O₂ и N₂. В частности, найденные в работах ⁶⁸, ⁶⁹ $\lambda = 2,7$ и 2,8 (для $\langle N \rangle = \langle N \rangle$), $\lambda = 3,56$ и 2,08 ($\langle O \rangle - \langle O \rangle$), $\lambda = 2,64$ и 2,56 ($\langle N \rangle - \langle O \rangle$) значительно расходятся с данными, полученными в том же приближении из прямых измерений. В этом варианте полуэмпирического метода межатомные потенциалы в случае, например, N — N₂ и N₂ — N₂ (или других гомоядерных молекул) должны быть одинаковыми. Из табл. IV и V видно, что это не так. Такие различия указывают на нестрогость прямого переноса полуэмпирического метода, развитого для внутримолекулярных потенциалов, на межмолекулярные. Дефекты должны быть устранены, очевидно, для дальнейшего применения этого потенциально полезного метода.

Приведенные в табл. V данные открывают возможность прямой проверки постулированного в работе ³⁹ правила комбинирования межатомных потенциалов. Это правило, выражаемое соотношениями (i, j род атомов) $V_{ij} = (V_{ii} \cdot V_{jj})^{1/2}$, $A_{ij} = (A_{ii}A_{ji})^{1/2}$, $\lambda_{ij} = (\lambda_{ii} + \lambda_{jj})/2$, проверялось по результатам исследований рассеяния благородных газов и хорошо оправдало себя; казалось, что можно его экстраполировать на межатомные потенциалы молекул. Заманчивость использования подобного правила в молекулярных системах связана с возможностью существенного сокращения (при его справедливости) экспериментальной программы изучения взаимодействия для практически необъятного числа парных комбинаций атомов и молекул. Такая проверка на большом наборе систем, включенных в табл. IV и V, показывает, что, за исключением системы $\mathrm{N}_2-\mathrm{O}_2$, правило комбинирования для параметров A и λ не выполняется. Исключительность этой системы позволяет сделать вывод, что правило комбинирования параметров межатомных потенциалов и использование его в периферической модели межмолекулярных сил 32 не могут считаться обоснованными. Однако при этом оказывается, что сами значения V_i, могут быть получены путем вычисления с использованием комбинированных параметров, ибо, как правило, завышенному значению A_{ii} соответствует завышенное λ_{ii} и ошибки компенсируются.

Система Н₂ — Н₂, по-видимому, является единственной, для которой удается провести достаточно надежные теоретические расчеты энергий взаимодействия, соответствующих различным относительным положениям молекул. В этом смысле весьма интересно сравнить экспериментальные данные с расчетами 70. Сравнение обнаруживает небольшое систематическое завышение расчетных значений относительно экспериментальных (сравнение для трех конфигураций см. на рис. 13). Частично (в пределах ~ 20%) это может объясняться неадекватностью классической трактовки рассеяния в этом случае, а с другой стороны — приближениями, использованными при расчетах 70.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в настоящем обзоре данные, полученные в основном в последние годы, наглядно показывают широкие возможности детального исследования межатомных и межмолекулярных короткодействующих сил с помощью метода упругого рассеяния быстрых пучков. Дальнейшее использование и развитие этого метода могут дать ценную информацию о характере изменения энергии взаимодействия атомных систем в области расстояний, которые до этого были доступны лишь методам молекулярной спектроскопии. Значительный интерес могут представить исследования межмолекулярных сил для пар, включающих метастабильные частицы. Одним из перспективных приложений рассмотренного метода следует считать изучение столкновений, сопровождаемых изменением электронного (или зарядового) состояния частиц.

Институт космических исследований AH CCCP

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, М., ИЛ, 1961, ч. II—III.
 Intermolecular Forces, ed. by J. O. Hirschfelder, N. Y., Intersci. Publ., 1967.
 I. A m d ur, J. R oss, Combustion and Flame 2, 412 (1958).
 E. B. Ступоченко и др., сборинк «Физическая газодинамика», М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 39; К. S. Y un et al., Phys. Fluids 9, 1230 (1966).
 M. Д. Здункевичидр., ТВТ 8, 145 (1970).
 Yu. N. Belyaevet. al., Entropie 30, 137 (1969).
 E. B. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов, Релаксационные про-цессы в ударных волнах, М., «Наука», 1965, гл. IV.
 C. B. Мооге, Ассоинт Сhem. Res. 2, 103 (1969).
 E. E. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в га-зах, М., «Химия», 1970, гл. III и VIII.
 M. Karplus et al., Chem. Phys. 43, 3259 (1965).

- 11. V. B. Leonas, A. A. Pyarnpuu, Chem. Phys. Lett. 5, 567 (1970).

- Ч. В. Leonas, А. Гудійри, Слеш. 195. Бен. 9, 567 (1970).
 V. B. Leonas et al., Chem. Phys. Lett. 8, 282 (1965).
 R. Wolfgang, Progr. Reaction Kinetics 3, 99 (1965).
 С. Н. Лебедевидр., Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по физике электронно-атомных столкновений, Рига, «Зинатне», 1969, стр. 148. 15. Ch. R e b i c k, J. D u b r i n, J. Chem. Phys. 53, 2079 (1970).
- 16. Б. М. Смирнов, Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме, М., Атомиздат, 1968, гл. 1—2. 17. Л. Д. Ландау, Е. М. Лиф шиц, Механика, М., Физматгиз, 1958, гл. IV
- А. Д. Дандау, Е. М. Дифшиц, Квантовая механика, М., Физматгиз, 1963, гл. XVII; б) Р. Б. Бернштейн, сборник «Исследования с молекулярны-ми пучками», М., «Мир», 1969, стр. 88.
 Н. Мотт, Г. Мэсси, Теория атомных столкновений, М., «Мир», 1969, гл. 2,
- 11 и 13.
- 20. E. A. M as on et al., J. Chem. Phys. 40, 2153 (1964). 21. F. J. Sm ith, Physica 30, 497 (1964).
- 22. О. Б. Фирсов, ЖЭТФ 24, 279 (1953).
- 23. Р. Г. Ньютон, Теория рассеяния, М., «Мир», 1970, гл. 8, 18 и 20.

- 23. Р. Г. Н Б ю то н, Теория рассеяния, м., «мир», тэто, гл. о, то и 20.
 24. Т. Ю. В у, Т. О м ур а, Квантовая теория рассеяния, М., «Наука», 1969, ч. І.
 25. І. А m d ur et al., J. Chem. Phys. 27, 527 (1957).
 26. О. S i n a n o g l u, ibid. 30, 850 (1959).
 27. И. А м д ур, Дж. И о р д а н, ¹⁸⁶, стр. 38.
 28. А. Б. Камнев и др., ПТЭ, № 2, 182 (1966).
 29. R. J. Cross, C. J. M alerich, Chem. Phys. Lett. 2, 481 (1968); M. Hollstein, H. P aul y, Zs. Phys. 201, 10 (1967).
 30. Р. Kusch J. Chem. Phys. 40 (1966).
- 30. P. Kusch, J. Chem. Phys. 40, 1 (1964)
- 31. Ю. Н. Беляев, Канд. диссертация (МГУ, 1966 г.). 32. Л. Г. Филиппенко, ЖТФ 30, 57 (1960).

- 32. Л. Г. Филиппенко, ЖТФ 30, 57 (1960).
 33. F. von Виsch, Zs. Phys. 193, 412 (1966).
 34. А. П. Калинин и др., Вест. МГУ (Физика и астрономия), № 3, 245 (1971).
 35. Ю. Н. Беляев, В. Б. Леонас, ДАН СССР 173, 306 (1967).
 36. А. Б. Камнев, В. Б. Леонас, ibid. 162, 784; 165, 1273 (1965).
 37. Т. L. Gilbert, A. C. Wahl, J. Chem. Phys. 47, 3425 (1967).
 38. V. I. Gaydaenko, V. K. Nikulin, Chem. Phys. Lett. 7, 280 (1970).
 39. Р. Е. Phillipson, Phys. Rev. 125, 1981 (1962).
 40. В. Б. Леонас, А. В. Сермягин, Письма ЖЭТФ 12, 432 (1970).
 41. Р. Саntini et al., Low-Energy Repulsive Interaction Potential for Helium. Preprint Instituto di Scienze Fisiche dell'Università Genova, Italy, November 1970.
 42. J. E. Jordan, I. Am dur, J. Chem. Phys. 46, 165 (1967).
- 42. J. E. Jordan, I. Amdur, J. Chem. Phys. 46, 165 (1967). 43. A. A. Abrahamson, Phys. Rev. 130, 693 (1963). 44. В. Б. Матвеевидр., ЖЭТФ 57, 1533 (1969).
- 45. R. W. Anderson et. al., Chem. Phys. Lett. 4, 5 (1969).
- 46. Соединения благородных газов, М., Атомиздат, 1965. 47. Yu. N. Belyaev, V. B. Leonas, Chem. Phys. Lett. 1, 375 (1967).
- 48. Ю. Н. Беляев и др., Хим. выс. энер. 1, 260 (1970).
- 49. Yu. N. Belyaev et al., 6th International Conference on Physics of Electronic 49. Yu. N. Belyaev et al., 6th International Conference on Physics of Eff and Atomic Collisions. Abstracts of Papers, MIT, Cambridge, 1969, p. 525.
 50. L. C. Allen et al., J. Am. Chem. Soc. 88, 616 (1966).
 51. C. R. Fischer, P. J. Kemmey, J. Chem. Phys. 53, 50 (1970).
 52. D. Seewald, R. Wolgang, ibid. 47, 143 (1967).
 53. E. A. Mason, J. T. Vanderslice, ibid. 28, 432 (1958).
 54. Ю. Н. Беляев, В. Б. Леонас, Физ. гор. и взрыва 2, 171 (1967).
 55. Ю. Н. Беляев и др., Хим. выс. энер. 2, 187 (1968).
 56. А. П. Калинин, В. Б. Леонас, ДАН СССР 197, 432 (1971).
 57. А. П. Калинин, В. Б. Леонас, ibid. 201, 53 (1971).
 58. J. Е. Jordan et al., J. Chem. Phys. 52. 1143 (1970).

- 57. А. П. Калинин, В. Б. Леонас, ibid. 201, 53 (1971).
 58. Ј. Е. Јог dan et al., J. Chem. Phys. 52, 1143 (1970).
 59. М. Кгацss, F. N. Міеs, ibid. 42, 2703 (1965).
 60. В. К. Gordon, D. Secrest, ibid. 52, 120 (1970).
 61. С. В. Мооге, ibid. 52, 1453 (1970).
 62. Б. Куксенко, С. А. Лосев, ТЭХ (Киев) 5, 468 (1969).
 63. Ю. Н. Беляев, В. Б. Леонас, Письма ЖЭТФ 4, 134 (1966).
 64. Ю. Н. Беляев, цр., ДАН СССР 180, 1312 (1968).
 65. Ю. Н. Беляев и др., Физ. гор. и взрыва 1, 26 (1970).
 66. К. Т. Тап g, М. Кагр lus, J. Chem. Phys. 49, 1676 (1968).
 67. R. N. Porter, M. Karp lus, ibid. 40, 1105 (1964).
 68. J. T. V an ders li ce et al., ibid 30, 129; 31, 738 (1959); 32, 515 (1960).
 69. W. E. M eador, NASA Tech. Rept. № 68, 1968.
 70. V. Magnasco, G. F. Musso, J. Chem. Phys. 48, 2657 (1968).
- 70. V. Magnasco, G. F. Musso, J. Chem. Phys. 48, 2657 (1968).