

539.19

ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИЕ МОЛЕКУЛЫ**Б. М. Смирнов****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	31
2. Параметры ван-дер-ваальсовских молекул	32
3. Методы регистрации ван-дер-ваальсовских молекул	35
4. Процесс образования и разрушения ван-дер-ваальсовских молекул	37
5. Исследование вращательного спектра ван-дер-ваальсовских молекул	40
6. Фотоионизация ван-дер-ваальсовских молекул	47
7. Фотодиссоциация ван-дер-ваальсовских молекул	50
8. Процессы с участием ван-дер-ваальсовских молекул	55
9. Заключение	57
Цитированная литература	58

1. ВВЕДЕНИЕ

Ван-дер-ваальсовская молекула — молекула, включающая в себя газовые атомы или молекулы, например $(\text{Ar})_2$, $(\text{N}_2)_2$, $\text{Na} \cdot \text{H}_2$. Связь в таких молекулах осуществляется за счет дальнего действия ван-дер-ваальсовского взаимодействия. Обменное взаимодействие в рассматриваемых молекулах, отвечающее перекрытию электронных оболочек взаимодействующих частиц, отвечает отталкиванию. Поэтому энергия разрыва связи в ван-дер-ваальсовской молекуле относительно невелика и составляет порядка 10^{-2} эВ. Отсюда следует, что при нормальных условиях в газах доля ван-дер-ваальсовских молекул весьма мала и они не влияют на свойства газа.

Ван-дер-ваальсовские молекулы эффективно образуются при низких температурах, например при истекании газа из сопла. (В этом случае ван-дер-ваальсовские молекулы часто называют кластерами.) Не меньшее значение имеет участие ван-дер-ваальсовских молекул в процессах. В тех случаях, когда процесс происходит при тройных столкновениях, присутствие ван-дер-ваальсовских молекул может существенно его ускорить. Например, процесс образования отрицательных ионов в воздухе $e + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2$ может происходить с участием ван-дер-ваальсовских молекул $e + (\text{O}_2)_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2$. Наряду с этим важную роль ван-дер-ваальсовские молекулы играют в процессе образования зародышей, приводящих к появлению новой фазы в газе. Первой стадией этих процессов является образование ван-дер-ваальсовских молекул.

Изучение ван-дер-ваальсовских молекул, накопление информации, относящейся к этим молекулам, происходит в течение длительного времени. Однако в последнее десятилетие в связи с созданием новой экспериментальной техники возникли новые возможности и появились новые направления таких исследований. Цель данного обзора — представить информацию по ван-дер-ваальсовским молекулам и современное состояние их исследований.

2. $\frac{1}{2}$ ПАРАМЕТРЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИХ МОЛЕКУЛ

К параметрам, характеризующим ван-дер-ваальсовские молекулы, мы отнесем геометрические параметры, характеризующие геометрическую структуру молекулы и расстояние между ее компонентами, а также энергетические параметры, включающие в себя в первую очередь энергии разрыва слабых связей. Для простейших молекул, состоящих из газовых атомов и молекул, эти параметры первоначально определялись из обработки данных по кинетическим коэффициентам в газах (коэффициентам диффузии атомов и молекул в газах, коэффициентам теплопроводности, вязкости, термодиффузии газов), вириальным коэффициентам и другим параметрам газа, а также параметрам кристаллов, составленных из газовых атомов или молекул, которые существуют при низких температурах. Ясно, что если исследуемые характеристики газа или конденсированного вещества определяются парным взаимодействием содержащихся в нем атомов или молекул, причем существенный вклад вносит область притяжения взаимодействующих частиц, то при достаточном наборе таких характеристик можно с соответствующей точностью определить потенциал взаимодействия атомов или молекул в области притяжения.

Этот подход имеет богатую историю (см., например, ¹). В свое время он был единственным способом нахождения параметров ван-дер-ваальсовских молекул. Уже тридцать лет назад были надежно известны глубина ямы в потенциале взаимодействия и соответствующее этому расстояние между частицами для молекул инертного газа, состоящих из двух одинаковых атомов, а также для ряда ван-дер-ваальсовских молекул, состоящих из двух двухатомных молекул. Эта информация была получена на основе совокупности указанных методов.

К настоящему времени вышеуказанные методы нахождения параметров ван-дер-ваальсовских молекул постепенно оказались вытесненными близким по своей идее методом, который использует для этой цели характеристики рассеяния частиц. В последнем случае параметры взаимодействия атомов или молекул восстанавливаются из измеренных полных или дифференциальных сечений рассеяния частиц, полученных при разных энергиях столкновения. В этих методах, как и в предыдущих, характеристики потенциала притяжения частиц восстанавливаются по измеренным параметрам, которые определяются взаимодействием частиц. Однако характеристики рассеяния частиц содержат меньше усреднений по параметрам взаимодействия, чем, например, кинетические коэффициенты, и поэтому методы, основанные на рассеянии частиц, более информативны. Кроме того, эти методы с той же легкостью позволяют исследовать взаимодействие как одинаковых, так и различных частиц, что весьма проблематично в старых подходах. Платой за преимущества в методе рассеяния частиц является использование более сложной пучковой техники, а также методов детектирования рассеянных частиц. Однако при современном развитии экспериментальной техники это не является проблемой.

Большой прогресс в исследовании структуры ван-дер-ваальсовских молекул достигнут при использовании метода электрической резонансной спектроскопии молекулярного пучка. Этот метод дает возможность с высоким разрешением определить спектр поглощения ван-дер-ваальсовских молекул в СВЧ и радиочастотной области. Из обработки спектра, полученного для разного изотопного состава молекул, а также во внешнем электрическом поле, восстанавливается конфигурация молекулы, ее геометрические и некоторые энергетические параметры. Данный метод относится к молекулам с эффективным поглощением в области СВЧ и радиочастотного спектра. Поэтому реально он используется для молекул, состоящих из дипольной молекулы и атома инертного газа либо газовой молекулы. Более подробное

изложение этого метода и полученных на основе него результатов содержится в гл. 5.

Определенный вклад в исследовании структуры и энергетических параметров ван-дер-ваальсовских молекул может дать теория. При этом следует отметить, что для расчета слабых связей традиционные методы квантовой химии непригодны. Определенные возможности содержатся в асимптотических методах расчета атомных структур, которые позволяют довольно просто, но с ограниченной точностью определять параметры слабых связей (см., например, ^{2,3}).

Представим результаты для параметров взаимодействия в простейших ван-дер-ваальсовских молекулах. Основной источник этих данных — эксперименты по рассеянию частиц. Имеются два типа исследования упругого рассеяния атомов и молекул. В одном из них измеряется полное сечение рассеяния частиц по выбыванию частиц из пучка, в другом — дифференциальное сечение рассеяния частиц. Казалось бы, дифференциальное сечение рассеяния дает большую информацию о взаимодействии частиц. Однако обычно измеряется относительное значение дифференциального сечения рассеяния частиц и абсолютное значение полного сечения. По этой причине информативности обоих методов сравнимы.

Не останавливаясь на деталях экспериментальной методики исследования рассеяния атомных и молекулярных частиц (см., например, ⁴⁻⁶), проанализируем возможности этих методов и представим результаты. Полное сечение рассеяния частиц определяется их рассеянием на малые углы. Поэтому оно дает информацию о взаимодействии в области, где потенциал взаимодействия значительно меньше энергии столкновения частиц. Дифференциальное сечение обычно соответствует рассеянию на большой угол. В этом случае рассеяние определяется взаимодействием частиц в области, где потенциал взаимодействия сравним с кинетической энергией частиц. Поэтому при одинаковой энергии столкновения измерение полного и дифференциального сечений рассеяния относится к разной области взаимодействия, т. е. такие измерения дополняют одно другое.

На рис. 1, 2 представлены типичные результаты измерений полного и дифференциального сечений рассеяния. Обработка такого вида результатов дает возможность определить потенциал взаимодействия частиц. Обычно для этой цели подбирается потенциал взаимодействия частиц в виде аналитического выражения с варьируемыми параметрами, для такого потенциала рассчитывается сечение рассеяния частиц и далее параметры в потенциале взаимодействия выбираются такими, чтобы теоретические сечения оказались максимально близкими к экспериментальным.

Обратим внимание на осцилляции в измеряемых сечениях рассеяния частиц (см. рис. 1, 2), которые наблюдаются при хорошей разрешающей способности измерительной системы и относительно невысоких энергиях столкновения. Эти осцилляции — их амплитуда, а также положение экстремумов — дают дополнительную информацию о потенциале взаимодействия частиц. По этой причине на основе измерения сечений упругого рассеяния частиц удается восстановить детальный вид потенциала взаимодействия частиц, что невозможно сделать на основе старых методов, которые используют интегральные характеристики сечений рассеяния, такие, как коэффициенты переноса.

В табл. I — III *) собраны характерные параметры потенциалов взаимодействия ряда атомных частиц — глубина потенциала притяжения частиц D_e и расстояние между частицами r_m , отвечающее минимуму потенциала взаимодействия. Величина D_e отличается от энергии диссоциации ван-дер-ваальсовской молекулы D_0 на энергию нулевых колебаний на данной связи.

*) В табл. I-III верхняя цифра представляет собой глубину ямы D_e в потенциале взаимодействия в мэВ, нижняя — соответствующее этому расстоянию r_m между ядрами в Å.

Таблица I

Параметры потенциала взаимодействия атомов с атомами инертного газа ¹²

Атом	He	Ne	Ar	Kr	Xe
He	0,92 2,97	1,6 3,2	1,8 3,5	2,5 3,8	2,5 4,1
Ne	—	3,7 3,1	6,0 3,5	6,0 3,7	6,1 3,8
Ar	—	—	12,2 3,76	15 3,9	15 4,1
Kr	—	—	—	17,2 4,0	19 4,3
Xe	—	—	—	—	23 4,4
H	0,5 3,7	2,0 3,2	4,3 3,6	6,0 3,6	6,8 3,8
Li	—	1,0 5,1	5,3 5,0	8,5 4,9	13 4,9
Na	—	1,0 5,3	4,8 5,0	8,6 4,8	13 4,8
K	—	5,6 5,0	5,6 5,0	9,0 5,0	13 5,2
Rb	—	5,4 5,0	5,6 5,2	9,1 5,3	13 5,3
Cs	—	5,0 5,0	5,8 5,2	9,2 5,4	13 5,4

Таблица II

Сферически-симметричная часть потенциала взаимодействия атомов и двухатомных молекул с газовыми молекулами ¹²

Атом	H ₂	N ₂	O ₂	NO
He	1,3 3,5	2,4 3,7	2,8 3,5	2,3 3,7
Ne	3,1 3,3	5,5 3,6	5,8 3,4	6,2 3,1
Ar	6,5 3,4	10 3,8	12 3,7	12 3,6
Kr	7,8 3,7	13 3,9	14 3,9	14 3,7
Xe	8,4 3,9	15 3,9	16 3,9	17 3,8
H ₂	3,0 3,4	5,6 3,5	5,6 3,7	5,9 3,6
N ₂	—	3,3 3,7	3,5 3,6	3,4 3,6
O ₂	—	—	3,8 3,5	3,9 3,5

Таблица III

Параметры потенциала взаимодействия атомов инертного газа и галогена

Атом галогена	Состояние ван-дер-ваальсовой молекулы	Ne	Ar	Kr	Xe
F 13,15—17,19	X _{1/2}	5,2 2,85	12 2,95	13 3,0	150 2,29
	A _{3/2}	3,9 3,05	6,5 3,45	6,7 3,6	7,0 3,80
Cl 14,18,20	X _{1/2}	—	—	—	35 3,2
	A _{3/2}	—	—	—	16 4,1
Br 21,22	X _{1/2}	—	16 3,73	20 3,90	28 3,80
	A _{3/2}	—	11 3,93	15 4,05	18 4,11
I 21,23	X _{1/2}	—	—	24 4,05	30 4,30
	A _{3/2}	—	—	16 4,32	21 4,60

В связи с данными табл. III отметим еще один специальный метод восстановления потенциала взаимодействия, использующий информацию о спектре молекулы. Высокое разрешение спектров современных молекул позволяет восстановить положение колебательных уровней молекулы, между которыми происходит излучательный переход, а по ним в конечном итоге

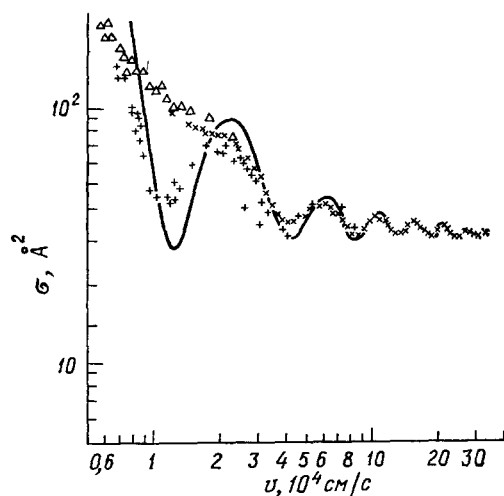


Рис. 1. Полное сечение рассеяния $^4\text{He}-^4\text{He}$ в зависимости от относительной скорости. Значки — эксперимент $^{6-8}$, сплошная кривая — теория $^9, 10$.

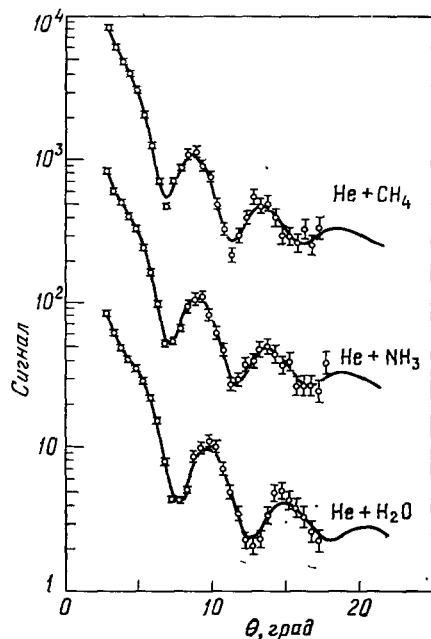


Рис. 2. Зависимость относительного дифференциального сечения рассеяния атома гелия на газовых молекулах в зависимости от угла рассеяния при относительной энергии столкновения 63 мэВ 11 . Кружки — эксперимент, сплошная кривая — расчет для наиболее подходящего потенциала взаимодействия частиц.

определить параметры взаимодействия молекулы для верхнего и нижнего электронных состояний перехода. В табл. III частично использована информация, полученная из обработки спектров излучения эксимерных молекул, состоящих из атома инертного газа и атома галогена. Нижнее состояние перехода в этих случаях соответствует основному электронному состоянию взаимодействующих атомов.

3. МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИХ МОЛЕКУЛ

Существуют различные методы идентификации и исследования ван-дер-ваальсовских молекул. Сюда относятся масс-спектрометрические методы, ИК-спектроскопия, спектроскопия в СВЧ и радиочастотной области, фотонионизация в ультрафиолетовой области спектра. Большую часть этих методов мы рассмотрим далее вместе с проведенными на их основе исследованиями и полученными результатами. Однако при всем многообразии методов регистрации ван-дер-ваальсовских молекул отсутствует универсальный надежный способ измерения плотности ван-дер-ваальсовских молекул. Это связано как с трудностью работы с ван-дер-ваальсовскими молекулами, так и с тем, что перечисленные методы имеют короткую историю. Можно надеяться, что в недалеком будущем возможности, заложенные в перечисленных методах, позволят надежно измерять плотность ван-дер-ваальсовских

молекул. В этом параграфе мы проанализируем метод ИК спектроскопии и массспектрометрический метод, которые наилучшим образом подходят для этой цели.

Инфракрасный спектр поглощения ван-дер-ваальсовских молекул, отвечающий колебательным переходам входящих в их состав молекул, несколько отличается от инфракрасного спектра поглощения свободных молекул. В качестве демонстрации этого факта в табл. IV указаны положения переходов в молекулах CO_2 и N_2O , когда они находятся в свободном состоянии

Т а б л и ц а IV

Частоты переходов (в см^{-1}) для колебательных переходов молекул CO_2 , N_2O и их композиций^{24, 25}

Молекула	Переход *)	Молекула CO_2 или N_2O	Димер $(\text{CO}_2)_2$ или $(\text{N}_2\text{O})_2$	Кристалл CO_2 или N_2O
CO_2	$\nu_1 + \nu_3$	3716	3714,8	3711,5
CO_2	$2\nu_2 + \nu_3$	3609	3605	3596,5
N_2O	ν_3	2223,5	2233	2240

*) ν_1 представляет собой колебания двух атомов кислорода в молекуле CO_2 вдоль направления оси молекулы, когда их расстояния до атома углерода одинаковы; ν_2 соответствует деформационным колебаниям атомов кислорода в направлении, перпендикулярном оси молекулы; ν_3 отвечает антисимметричным колебаниям атомов вдоль оси молекулы, когда расстояния от атома углерода до каждого из атомов кислорода разные. Напомним, что колебательные состояния ν_1 и $2\nu_2$ в молекуле CO_2 близки по энергии (резонанс Ферми), так что реально каждое из указанных состояний представляет собой смесь этих состояний.

или связаны с такими же молекулами слабыми ван-дер-ваальсовскими связями. Как видно, спектр поглощения таких молекул отличается достаточно, чтобы спектроскопически отделять молекулы CO_2 , N_2O от их кластеров.

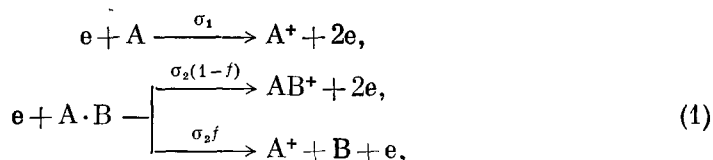
Указанное обстоятельство дает возможность выделить область спектра, в которой эффективно поглощают ван-дер-ваальсовские молекулы и не поглощают их компоненты в свободном состоянии. Измерение коэффициента поглощения газа в этой области спектра позволяет определить относительную плотность ван-дер-ваальсовских молекул.

В работах^{26, 27} таким способом была определена температурная зависимость константы равновесия процессов $\text{Ar} \cdot \text{HCl} \rightleftharpoons \text{Ar} + \text{HCl}$ и $\text{Ar} \cdot \text{HBr} \rightleftharpoons \text{Ar} + \text{HBr}$. На основе обработки этих результатов найдены энтальпии разрушения ван-дер-ваальсовских молекул, которые оказались равными для первого процесса $\Delta H = -1219 \pm 50$ кал/моль (53 ± 2 мэВ)²⁶ и для второго процесса -1053 ± 65 кал/моль (46 ± 3 мэВ)²⁷.

Линия колебательного перехода молекулы, когда эта молекула входит в состав ван-дер-ваальсовской молекулы, может оказаться сильно уширенной из-за взаимодействия. Этот эффект особенно велик при взаимодействии двух одинаковых молекул, когда колебательное возбуждение может легко передаваться от одной молекулы к другой. Тогда из-за уширения линии колебательного перехода коэффициент поглощения ван-дер-ваальсовской молекулы в максимуме оказывается значительно меньше соответствующей величины для свободной молекулы. В этом случае плотность ван-дер-ваальсовских молекул может быть восстановлена по зависимости от давления для плотности простых молекул в области давлений, где эта зависимость нелинейная. Такой подход, в частности, был использован в работе²⁸ для определения плотности ван-дер-Ваальсовских молекул $\text{CO} \cdot \text{CO}$.

Масс-спектрометрический метод позволяет определить долю ван-дер-ваальсовских молекул в газе, но для этой цели необходима дополнительная

информация о процессах. Рассмотрим этот метод. Он заключается в отборе малой доли газа, которая частично ионизуется электронами, так что измеряется отношение токов для ионов разного сорта. Например, пусть газ состоит из атомов или молекул сорта А и В, а также из ван-дер-ваальсовских молекул А·В. Тогда при его ионизации происходят следующие процессы:



причем над стрелкой указаны параметры скоростей этих процессов. Как видно, для восстановления доли ван-дер-ваальсовских молекул необходимо знать отношение сечения ионизации ван-дер-ваальсовских молекул электронным ударом σ_2 к сечению ионизации простых молекул σ_1 , а также вероятность f образования простых ионов при ионизации ван-дер-ваальсовских молекул. Зная эти величины, мы можем восстановить отношение плотности простых [А] молекул к плотности ван-дер-ваальсовских [А·В] по формуле

$$\frac{[A]}{[A \cdot B]} = \frac{\sigma_2 (1-f)}{\sigma_1} \left(\frac{j_{A^+}}{j_{AB^+}} - \frac{f}{1-f} \right), \quad (2)$$

где j — ток ионов соответствующего сорта.

В работе ²⁸ были найдены параметры, входящие в эту формулу, в случае ионизации кластера СО·СО. Было получено, что при энергии 100 эВ отношение сечений $\sigma_2/\sigma_1 = 2$. Этот результат естествен, ибо ионизация в ван-дер-ваальсовской молекуле происходит для каждой простой молекулы независимо. Далее, было найдено $f = 0,85$, т. е. только 15% ионизованных ван-дер-ваальсовских молекул СО·СО превращаются в кластерные ионы СО⁺·СО.

Отметим, что поскольку равновесные конфигурации ван-дер-ваальсовских молекул и соответствующих им кластерных ионов различаются, то существенная часть кластерных ионов при ионизации ван-дер-ваальсовских молекул электронным ударом может образовываться в долгоживущих неустойчивых состояниях. Время жизни этих состояний зависит от начального состояния ван-дер-ваальсовской молекулы и от наличия полей в масс-спектрометре. Эти проблемы в последнее время стали предметом исследований ²⁹⁻³³. Как видно, масс-спектрометрический метод нахождения плотности ван-дер-ваальсовских молекул требует осторожности и внимания.

4. ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИХ МОЛЕКУЛ

Скорость образования и разрушения ван-дер-ваальсовских молекул в газах представляет особый интерес, ибо эти процессы определяют скорость образования кластеров в газах, которые могут служить зародышем при образовании новой фазы. По этой причине данные процессы привлекают к себе внимание в течение уже длительного времени (см. например, ^{34,44,132-134}). В последнее время прогресс в этом направлении был сделан на основе современных возможностей вычислительной техники. Расчеты скоростей образования и разрушения ван-дер-ваальсовских молекул опираются на метод Монте-Карло и используют реальные параметры взаимодействия сталкивающихся частиц. Такие расчеты дают наибольшую информацию о процессах образования и разрушения ван-дер-ваальсовских молекул и поэтому далее мы остановимся на исследованиях такого типа.

К настоящему времени основное внимание при исследовании процессов образования и разрушения ван-дер-ваальсовских молекул сосредоточено

на простейших молекулах инертного газа. Поэтому далее мы рассмотрим такие процессы и приведем соответствующие им результаты. Образование и разрушение простейших молекул инертного газа — димеров происходит по схеме



При этом константа скорости \mathcal{K} тройного процесса образования ван-дер-ваальсовских молекул A_2 — димеров и константа скорости их разрушения k при столкновении с их атомами связаны соотношением

$$k = K_{\text{равн}} \cdot \mathcal{K}. \quad (4)$$

Константа равновесия $K_{\text{равн}}$ процесса (3) в случае, когда энергия диссоциации D ван-дер-ваальсовской молекулы A_2 значительно превышает тепловую

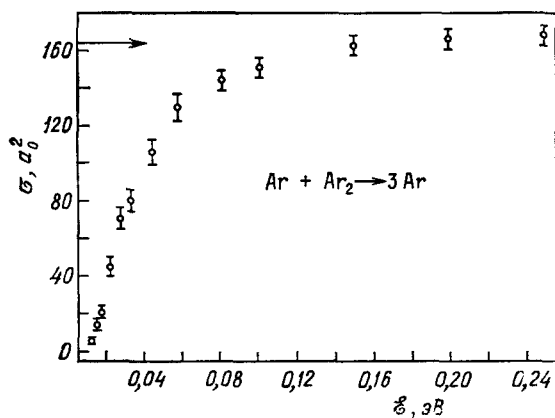


Рис. 3. Сечение разрушения молекулы Ar_2 при столкновении с атомом аргона согласно расчету методом Монте-Карло ⁴¹.

Стрелкой указано геометрическое сечение молекулы π_m^2 , где r_m — расстояние между ядрами в молекуле Ar_2 .

энергию T , однако величина колебательного кванта молекулы $\hbar\omega$ мала ($\hbar\omega \ll T$), константа равновесия равна ³⁴:

$$K_{\text{равн}} = \frac{1}{(2) 4\pi r_m^2} \sqrt{\frac{M\omega^2}{\pi T}} e^{-D/T}, \quad (5)$$

где (2) равно 2, когда ядра являются одинаковыми изотопами и 1, если они являются разными изотопами. Здесь r_m — равновесное расстояние между ядрами в молекуле, M — масса ядра атома. Как следует на основании соотношений (4) и (5), знание константы скорости парного процесса разрушения ван-дер-ваальсовской молекулы при столкновении с атомом позволяет определить и константу скорости тройного процесса образования ван-дер-ваальсовской молекулы в газе. Поэтому далее мы рассмотрим только процессы разрушения ван-дер-ваальсовской молекулы при парных столкновениях.

Процесс разрушения ван-дер-ваальсовских молекул инертных газов при парных столкновениях удобен для расчета ³⁵⁻⁴². Действительно, потенциал взаимодействия сталкивающихся частиц составляется из парных потенциалов взаимодействия между отдельными атомами, которые хорошо известны. Кроме того, движение ядер происходит по классическим законам. Поэтому теоретические расчеты способны дать здесь исчерпывающую информацию. Соответствующие расчеты с использованием метода Монте-Карло были выполнены в работах ³⁵⁻⁴². На рис. 3 представлена зависимость сечения процесса $Ar + Ar_2 \rightarrow 3Ar$ от относительной энергии столкновения. Пороговая энергия,

равная энергии диссоциации молекулы Ar_2 , составляет 0,012 эВ. Как видно из рис. 3, кривая сечения выходит на насыщение при энергиях, в несколько раз превышающих пороговую. При этом сечение разрушения димера для больших молекул близко к поперечному сечению димера πr_m^2 (r_m — равновесное расстояние между ядрами), которое на рис. 3 отмечено стрелкой.

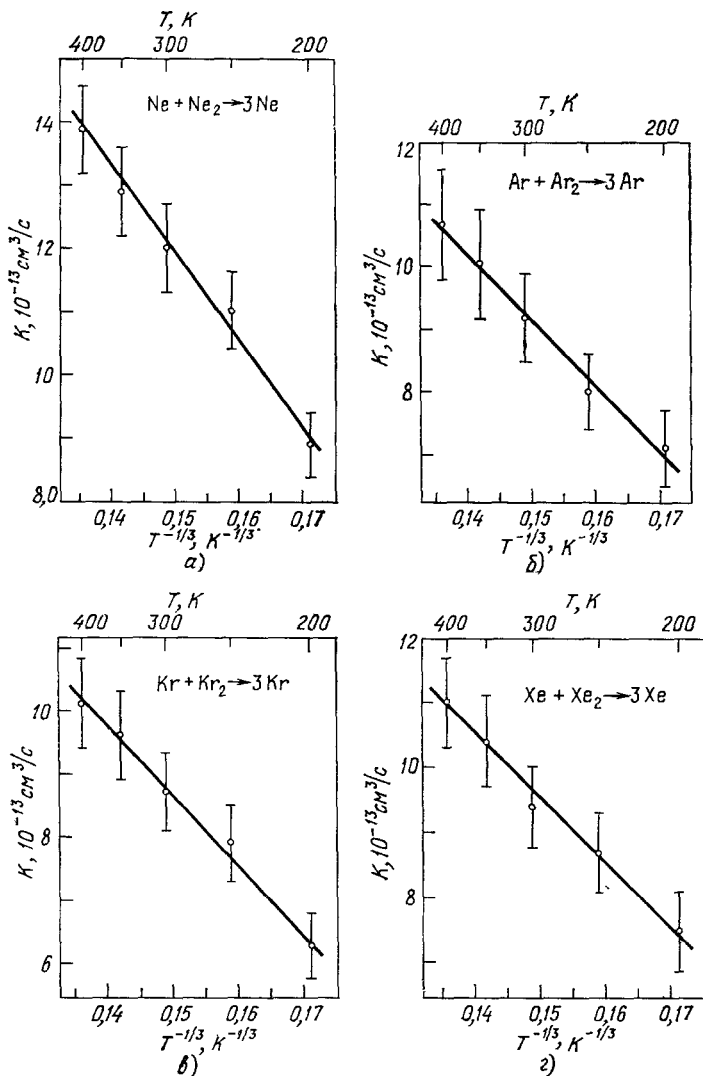


Рис. 4. Константа скорости разрушения димерной молекулы инертного газа при столкновении со своим атомом ⁴¹ в случае: а) неона; б) аргона; в) криптона; г) ксенона.

Погрешность указывает статистическую погрешность метода Монте-Карло.

На рис. 4 представлена константа скорости процесса $\text{A}_2 + \text{A} \rightarrow 3\text{A}$, где A — атом инертного газа, при максвелловском распределении частиц по скоростям. Если энергия диссоциации ван-дер-ваальсовской молекулы, $D \ll T$, то константа скорости этого процесса $k_{\text{max}} \sim \bar{v}\sigma$, где \bar{v} — тепловая скорость молекул, σ — газокинетическое сечение. Отсюда следует, что $k_{\text{max}} \sim 10^{-11} - 10^{-10}$ см³/с. Расчитанные константы скорости при тепловых энергиях значительно меньше и для разных инертных газов близки к 10^{-12} см³/с. Из проведенных расчетов следует, что для разных инертных газов константы скорости процессов $\text{A} + \text{A}_2 \rightarrow 3\text{A}$ в области температур

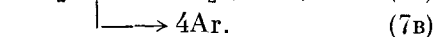
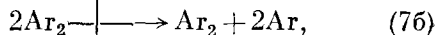
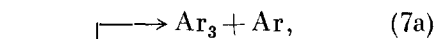
200—400 К хорошо аппроксимируются зависимостью

$$k(T) = k_0 \left(\frac{300}{T} \right)^{1/3} \quad (6)$$

где T — температура в К. В табл. V представлены значения параметра k_0 , восстановленные из расчетов ⁴¹.

Представляет интерес и процесс столкновения двух ван-дер-ваальсовских молекул. На рис. 5 приведены константы скорости для парных процессов столкновения двух димеров инертного газа:

A	Ne	Ar	Kr	Xe
$k_0, 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$	1,2	0,92	0,86	0,96



Как видно, с ростом температуры константа скорости процесса разрушения димеров возрастает, тогда как константа скорости обмена атомом (7a) падает с температурой. Отметим, что приведенная на рис. 5 погрешность расчета отвечает статистической ошибке метода Монте-Карло, который использован для рассматриваемых расчетов ⁴².

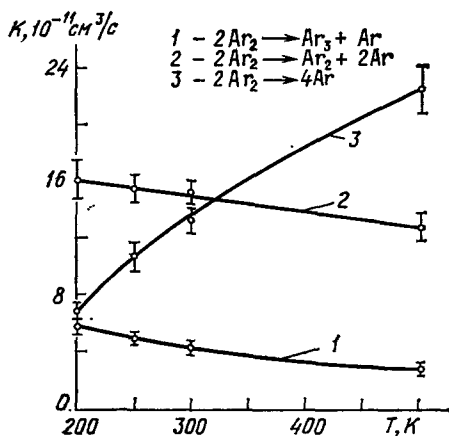


Рис. 5. Константа скорости столкновения двух димерных молекул аргона ⁴².

5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИХ МОЛЕКУЛ

Отдельное место в исследовании ван-дер-ваальсовских молекул занимает изучение их спектров в радиочастотном и СВЧ диапазоне. Эти спектры отвечают переходам между вращательными состояниями молекул, а сами исследуемые кластеры состоят обычно из дипольной молекулы и атома инертного газа. Вращательные переходы в дипольной молекуле достаточно интенсивны, а возникающая связь с атомом инертного газа несколько изменяет параметры этих переходов. Нахождение этих параметров для рассматриваемых ван-дер-ваальсовских молекул для разных изотопов атомов, а также во внешнем электрическом поле позволяет в конечном итоге определить геометрию молекулы.

Тем самым исследование спектров ван-дер-ваальсовских молекул несколько отделено от других исследований нейтральных кластеров. Оно относится к специальным объектам, которые мало исследуются другими способами. Кроме того, информация об этих объектах, которая в основном сводится к геометрическим параметрам молекулы, также отличается от информации о ван-дер-ваальсовских молекул, получаемых другими способами.

Анализ исследований рассматриваемых процессов следует начать с работы ⁴⁵, где был получен спектр с высоким разрешением для кластера $\text{Ag} \cdot \text{HCl}$ на основе метода электрической резонансной спектроскопии молекулярного пучка (molecular beam electric resonance spectroscopy). Далее на основе этого метода с использованием соответствующих модификаций были измерены спектры и восстановлены параметры для целого ряда подобных кластеров. В табл. VI приведены параметры такого рода ван-дер-ваальсовских молекул, восстановленные из указанных экспериментов.

Таблица VI

Параметры ван-дер-ваальсовских молекул *), составленных из атома инертного газа и дипольной молекулы водород—галоген, которые восстановлены из обработки их вращательных спектров

Молекула	R_0 , Å	R , Å	θ , град	ω_s , см ⁻¹	Диполь- ный мо- мент, D	Энергия связи, мэВ	Литера- тура
Ne·D ³⁵ Cl	3,7906	3,838	65,0 **)	21,9	0,4751	6,4	46
Ar·HF	3,5095	3,5466	41,04	42,2	1,335	14	47, 48
Ar·DF	—	3,4605	33,02	45,6	1,677	—	48
Ar·H ³⁵ Cl	3,9795	4,0088	41,60	32,4	0,8117	16 (23)	45, 49–51
Ar·D ³⁵ Cl	3,976	4,025	33,7	34,4	1,0096	16	45, 49–51
Ar·H ⁷⁹ Br	4,1331	4,1483	42,17	22,0	0,5742	11 (25)	52, 57
Ar·D ⁷⁹ Br	4,1529	4,1747	34,38	25,9	0,7563	16	52, 57
Ar· ³⁵ ClF	—	3,300	8,7	47,2	1,053	28	53
⁸⁴ Kr·H ³⁵ Cl	—	4,1106	37,75 **)	32,29	0,9567	22 (30)	55, 56
⁸⁴ Kr·D ³⁵ Cl	—	4,1251	30,54 **)	32,62	1,1064	19	55, 56
⁸⁴ Kr·H ⁷⁹ Br	—	4,2572	38,03 **)	23,4	—	20 (31)	57
⁸⁴ Kr·D ⁷⁹ Br	—	4,2809	31,00 **)	25,0	—	24	57
⁸⁴ Kr· ³⁵ ClF	—	3,388	8,11	43,6	1,136	36	49
¹²⁹ Xe·HF	3,7772	3,8152	35,55	45	1,7359	—	58
¹²⁹ Xe·DF	3,7339	3,8111	29,4	47	1,9537	—	58
¹²⁹ Xe·H ³⁵ Cl	4,275	4,246	34,8	33,9	1,0901	37	59, 60
¹²⁹ Xe·D ³⁵ Cl	4,288	4,258	28,2	34,8	—	24	60

*) Здесь R_0 —расстояние от атома инертного газа до центра тяжести дипольной молекулы, R —расстояние между атомом инертного газа и атомом галогена, θ —угол между осью дипольной молекулы и осью, соединяющей центр тяжести дипольной молекулы с ядром атома инертного газа, ω_s —частота колебания в направлении слабой связи, μ —дипольный момент молекулы.

**) Угол атом водорода—атом галогена—атом инертного газа.

Общий характер рассматриваемых исследований состоит в следующем. Инертный газ с малой примесью дипольных молекул выпускается в вакуум через сопло. В истекающей из сопла струе газа с низкой температурой образуются ван-дер-ваальсовские молекулы. Эта струя проходит через спектрометр, где регистрируется поглощение в зависимости от частоты сигнала в узкой области радиочастотного или СВЧ спектра. Спектрометр может иметь разную конструкцию, но его принципиальные элементы типичны. Характерный спектр поглощения в области резонанса для перехода $2 \rightarrow 1$ ($J' \rightarrow J$) молекулы Ar·D⁸¹Br показан ⁵² на рис. 6. Расщепление уровня в данном случае обязано взаимодействию полного момента молекулы, составленного из вращательного момента молекулы и ядерного спина атома брома, с внутренним полем молекулы, которое обязано присутствию атома аргона. По этой причине состояния молекулы перестают быть вырожденными по проекции полного момента, и представленные на рис. 6 резонансы отвечают переходам между состояниями с разной проекцией полного момента.

Возможности рассматриваемого метода связаны с высокой добротностью резонаторов в радиочастотной и СВЧ областях спектра. Когда в этом резонаторе находятся ван-дер-ваальсовские молекулы, поглощающие на резонансной частоте, то добротность резонатора снижается. Тем самым, измеряя частотные характеристики резонатора при пропускании через него струи газа с ван-дер-ваальсовскими молекулами, можно восстановить спектр поглощения этих молекул. Реально разрешение спектра в этих измерениях (отношение разрешающей способности прибора к частоте сигнала) составляет порядка 10^{-6} .

Таким образом, получение вращательных спектров рассматриваемых ван-дер-ваальсовских молекул с высоким разрешением дает информацию о взаимодействии в такой молекуле, обусловленной присутствием внутреннего поля атома инертного газа. Эта информация о вращательном спектре молекул относится как к разным вращательным моментам перехода, так и к разным изотопам входящих в молекулу атомов. Совокупность этих данных позволяет восстановить некоторые параметры ван-дер-ваальсовской

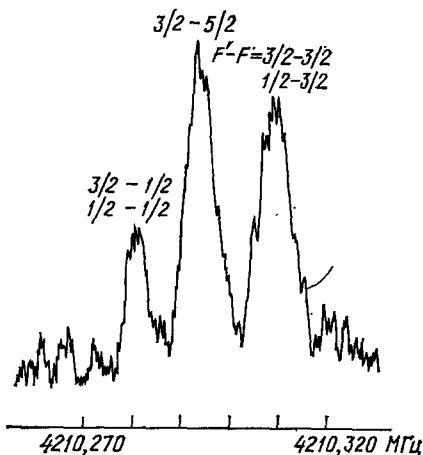


Рис. 6. Область вращательного спектра $\text{Ar} \cdot \text{D}^{81}\text{Br}$, снятая ⁵² с высоким разрешением для вращательного перехода $1 \rightarrow 2$ ($J \rightarrow J'$) и для изменения момента F_1 , составленного из вращательного момента и спина ядра брома, $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ (спин ядра ⁸¹Br равен $\frac{3}{2}$).

Сверхтонкая структура рассматриваемого перехода обусловлена квадрупольным взаимодействием спина ядра дейтерия (он равен 1) с вращением молекулы. Резонансы отвечают переходам с разными значениями полного момента F , составленного из момента F_1 и спина дейтерия.

молекулы и, во всяком случае, ее геометрию. Обработка данных упрощается и по той причине, что вращательная температура молекул в пучке низкая (десятки градусов К), так что число возможных вращательных переходов резко ограничена.

Некоторые результаты, полученные указанным способом, представлены в табл. VI. Отметим, что эти результаты относятся к геометрии молекулы

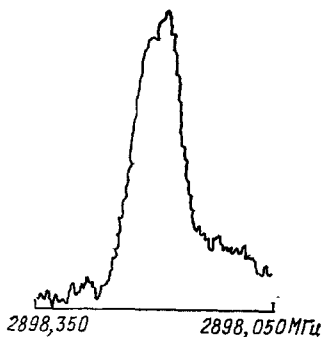


Рис. 7. Резонанс для перехода молекулы $\text{Ar} \cdot ^{32}\text{SO}_3$ с $K, K' = 0, J = 0, J' = 1$ в постоянном электрическом поле напряженностью 100,48 В/см ⁶¹.

и дают пространственное расположение ядер в рассматриваемой молекуле, ее дипольный момент, а также частоту колебаний ω , в направлении оси, соединяющей атом инертного газа и дипольную молекулу. Последняя величина восстанавливается по зависимости вращательной постоянной от момента вращения.

Наряду с описанным комплексом измерений вращательного спектра рассматриваемых молекул часто измеряют расщепление уровней такой молекулы в постоянном электрическом поле. Это дает дополнительную информацию о спектре молекул, которая позволяет надежнее восстанавливать искомые параметры ван-дер-ваальсовских молекул. В качестве примера на рис. 7 представлен резонанс во вращательном спектре молекулы $\text{Ar} \cdot \text{O}_3$, находящейся в электрическом поле. Кажется бы, что исследование вращательного спектра молекул во внешнем электрическом поле должно дать новую информацию о структуре ван-дер-ваальсовской молекулы. Однако, реально зависимость спектра от внешнего поля не включается в обрабатываемый результат, а эффект Штарка используется для того, чтобы «задавить» неудобные взаимодействия и проще выполнить обработку результатов. Поэтому объем и надежность информации, полученной с использованием

эффекта Штарка, того же типа, что и найденная на основе спектров невзаимодействующих ван-дер-ваальсовских молекул.

Отметим, что рассматриваемые измерения относятся к ван-дер-ваальсовским молекулам специального вида, включающим в себя дипольную молекулу или же молекулу, активно поглощающую в радиочастотном или СВЧ диапазоне частот. Поэтому они позволяют дать информацию о структуре таких молекул, которая пока почти не перекрывается с результатами других подходов.

При анализе рассматриваемых молекул существенным является вопрос, какой тип связи осуществляется в рассматриваемых молекулах, включающих в себя дипольные молекулы. Хотя мы называем эти молекулы ван-дер-ваальсовскими, неоднократно отмечалось (см., например, ⁵⁴), что существенную роль в них может играть ион-ионная связь. Для выяснения этого вопроса в табл. VII, VIII мы приводим расстояние между ближайшими атомами

Таблица VII

Расстояние между атомом аргона и атомом водорода или дейтерия в молекуле $\text{Ar} \cdot \text{HX}$, $\text{Ar} \cdot \text{DX}$ (X — атом галогена) ^{45, 48, 50, 52, 57}

Молекула	$\text{Ar} \cdot \text{HF}$	$\text{Ar} \cdot \text{DF}$	$\text{Ar} \cdot \text{HCl}$	$\text{Ar} \cdot \text{DCl}$	$\text{Ar} \cdot \text{HBr}$	$\text{Ar} \cdot \text{DBr}$
R , Å	2,630	2,626	2,732	2,755	2,727	2,767

в слабой связи для двух типов молекул. Как видно, в молекулах типа $\text{Ar} - \text{HX}$, где X — атом галогена, расстояние между атомом аргона и атомом водорода (дейтерия) для разных соединений сохраняется в пределах 5%, что свидетельствует о ван-дер-ваальсовском характере взаимодействия частиц в этих молекулах.

Таблица VIII

Расстояние между атомом аргона и атомом серы в соответствующих ван-дер-ваальсовских молекулах

Молекула	$\text{Ar} \cdot \text{H}_2\text{S}$	$\text{Ar} \cdot \text{OCS}$	$\text{Ar} \cdot \text{SO}_2$	$\text{Ar} \cdot \text{SO}_3$
Расстояние $\text{Ar} - \text{S}$, Å	3,99	4,10	3,66	3,35
Литература	63	64	61, 63	63

Другой характер взаимодействия имеет место в ван-дер-ваальсовских молекулах, у которых нейтральным слабо связанным атомом является атом аргона, а отрицательный заряд в дипольной молекуле концентрируется на атоме серы. В таких молекулах слабой связью является

связь $\text{Ar} - \text{S}$ т. е. атом серы — ближайший к атому аргона. Если бы слабая связь в данных молекулах определялась только взаимодействием атома аргона с ближайшим к нему атомом — атомом серы, то эти расстояния для различных молекул данного типа оказались бы близкими. Как следует из табл. VIII, в образовании слабой связи в рассмотренных в ней молекулах важную роль играет взаимодействие атома аргона с дипольным моментом молекулы, что приводит к небольшому перераспределению заряда в молекуле.

Роль дипольного момента молекулы в образовании связи для рассматриваемых ван-дер-ваальсовских молекул подтверждается соответствующими расчетами. Так, в работе ⁶⁹ рассчитано взаимодействие ван-дер-ваальсовских молекул $\text{N}_2 \cdot \text{HF}$, $\text{CO} \cdot \text{HF}$, $\text{HCN} \cdot \text{HF}$, геометрия которых была восстановлена ранее из экспериментов соответственно в работах ^{82, 106, 107}. Эти расчеты показали, что основной вклад в образование комплекса вносит электростатическое взаимодействие между электрическими моментами молекул. Так, в случае молекулы $\text{N}_2 \cdot \text{HF}$ энергия взаимодействия дипольного момента молекулы HF с квадрупольным моментом молекулы N_2 в комплексе равна

40 мэВ, тогда как энергия разрыва связи — полная энергия притяжения фрагментов в комплексе, составляет 98 мэВ. Отметим, что энергия разрыва связи для этой молекулы значительно выше, чем в простейших ван-дер-ваальсовых молекулах (ср. с табл. I-III).

Еще один пример такого рода для кластеров, включающих в себя атом аргона и трехатомную линейную молекулу, представлен в табл. IX. Несмотря

Таблица IX

Параметры ван-дер-ваальсовых молекул,
составленных из атома аргона и трехатомной линейной молекулы

Молекула	R_0 , Å	θ , град	ω_s , см ⁻¹	ω_b , см ⁻¹	Литература
Ar·CO ₂	3,493	82,5	37,5	38,9	65
Ar· ¹⁴ N ₂ O	3,470	81,4	39,4	45,8	66
Ar· ¹⁵ N ₂ O	3,466	81,8	39,1	44,5	66
Ar·OCS	3,578	81,9	—	—	64

R_0 — расстояние между атомом аргона и центральным атомом трехатомной молекулы, θ — угол между этим направлением и осью трехатомной молекулы, ω_s — частота колебаний в направлении слабой связи, ω_b — частота колебаний в перпендикулярном направлении.

на то, что входящие в них молекулы могут и не обладать дипольным моментом в свободном состоянии, эти молекулы обладают оптической активностью в радиочастотном и СВЧ диапазонах частот и поэтому подходят для исследования рассматриваемым методом. Тем более, что оптическая активность данных ван-дер-ваальсовых молекул возрастает из-за взаимодействия в них, которое приводит к некоторому перераспределению заряда.

Из данных табл. IX следует, что геометрия представленных в ней молекул, а также параметры самих молекул не сильно различаются. Отсюда следует, что основную роль при образовании слабой связи в этих молекулах играет ван-дер-ваальсовское взаимодействие.

Представленный метод исследования ван-дер-ваальсовых молекул, основанный на измерении спектра молекул с высоким разрешением в радиочастотном и СВЧ — диапазоне частот, первоначально использовался для кластеров, состоящих из атомов и двухатомных дипольных молекул. В дальнейшем он был распространен на широкий круг ван-дер-ваальсовых молекул, оптически активных в указанной области спектра.

Особый интерес представляет энергия разрыва связи в ван-дер-ваальсовых молекулах. Метод электрической резонансной спектроскопии в молекулярном пучке позволяет восстановить геометрию молекулы и частоты колебаний для слабых связей. На основе этого для заданного вида потенциала взаимодействия между фрагментами молекулы можно восстановить и энергию диссоциации молекулы. Обычно потенциал взаимодействия между компонентами ван-дер-ваальсовой молекулы принимается в форме Леннарда-Джонса. Хотя это не оправдано, тем не менее такой способ дает правильное ориентировочное значение для глубины потенциала взаимодействия фрагментов в ван-дер-ваальсовой молекуле. В табл. VI приведены эти значения для целого ряда ван-дер-ваальсовых молекул. Они были восстановлены указанным способом в работах, где исследовались соответствующие ван-дер-ваальсовские молекулы. Расхождение между результатами отдельных работ свидетельствует о несовершенстве этих расчетов, ибо в них заложены одинаковые или близкие параметры.

К сожалению, приведенная выше информация почти не перекрывается с данными, полученными другими способами. Исключение составляет молекула Ar·HCl, для которой глубина ямы в потенциале взаимодействия ее

компонент была определена в работе ⁶² из обработки дифференциальных сечений рассеяния атома аргона на молекуле HCl при относительной энергии столкновения 88 мэВ. Восстановленная глубина ямы в потенциале взаимодействия составила 16 мэВ, что согласуется с данными табл. II. В работах ^{26,27} из измерения констант равновесия для Ar·HCl и Ar·HBr были определены энтальпии разрыва слабых связей (см. гл. 3), которые составили соответственно — 53 мэВ и — 46 мэВ. Модуль этих величин с точностью до тепловой энергии можно отождествить с энергиями разрыва соответствующих связей. Однако, поскольку энергия разрыва рассматриваемых связей сравнима с тепловой энергией частиц, то расхождение между энтальпиями разрыва данных связей и энергиями их разрыва, приведенными в табл. VI, ничего не означает.

Некоторые представления о характере связи в рассматриваемых ван-дер-ваальсовских молекулах дают данные табл. X. В ней приводится дипольный момент молекул, входящих в состав кластеров в соответствии с ^{69,70}, а также измеренный дипольный момент самого кластера, или же проекции

Таблица X

Дипольный момент ван-дер-ваальсовских молекул

Молекула	Дипольный момент составляющей молекулы, D	Дипольный момент кластера, D	Составляющие дипольного момента кластера, D	Литература
Ar·CO ₂	0	0,0679	—	65
Ar·H ₂ S	0,974	—	$\mu_a = 0,186$ $(\mu_a^2 + \mu_b^2)^{1/2} = 0,8$	75
Ar· ¹⁵ N ₂ O	0,1609	—	$\mu_a = 0,0421$ $\mu_b = 0,141$	66
Ar·O ₃	0,5337	—	$\mu_a = 0,1010$ $\mu_b = 0$	71
Ar·OCS	0,7152	—	$\mu_c = 0,4643$ $\mu_a = 0,215$ $\mu_b = 0,669$	64
Ar·SO ₂	1,633	—	$\mu_a = 0,2674$, $\mu_b = 0$ $\mu_c = 1,465$	61
Ar·BF ₃	0	0,176	—	72
Ar·C ₂ H ₂	0	0,270	—	73
Ar·C ₂ D ₂	0	0,270	—	73
Ar·SO ₃	0	0,268	—	63
Kr·SO ₃	0	0,369	—	74
N ₂ ·BF ₃	0	0,35	—	72
N ₂ ·O ₃	0	0,46	—	63
CO—HF	1,827	2,36	—	69
(HF) ₂	1,827	—	$\mu_a = 2,987$	76
(DF) ₂	1,820	—	$\mu_a = 2,9919$	76
HF·DF	1,827	—	$\mu_a = 3,029$	76
HF·H ³⁵ Cl	1,820	—	—	—
HF·D ³⁵ Cl	1,827	—	$\mu_a = 2,4095$	77
HF·D ³⁵ Cl	1,108	—	$\mu_a = 2,483$	77
HF·D ³⁵ Cl	1,827	—	—	—
N ₂ —HF	1,227	8,47	—	69
HF—HCN	1,227	5,59	—	80, 82
CO ₂ ·HF	2,985	—	—	—
CO ₂ ·DF	1,827	2,2465	—	67
N ₂ O·HF	1,820	2,3024	—	67
N ₂ O·HF	0,1609	—	$\mu_a = 2,069$ $\mu_b = 0,69$	68
N ₂ O·DF	1,827	—	$\mu_a = 2,125$ $\mu_b = 0,63$	68
(H ₂ O) ₂	0,1609	—	—	—
BF ₃ ·CO	1,820	2,60	—	79, 81
BF ₃ ·CO	1,85	0,592	—	72
BF ₃ ·CO	0,1098	—	—	—

дипольного момента μ_a , μ_b , μ_c на оси вращения кластера. Из этой таблицы видно, что при образовании слабой связи в рассматриваемых ван-дер-ваальсовских молекулах может происходить небольшое перераспределение заряда. В результате этого кластер может обладать небольшим дипольным моментом даже в тех случаях, когда дипольный момент его компонент равен нулю. Это относится к молекулам $\text{Ar}\cdot\text{CO}_2$, $\text{Ar}\cdot\text{BF}_3$, $\text{Ar}\cdot\text{SO}_3$, $\text{Ar}\cdot\text{C}_2\text{H}_2$ и другим. В случае, когда связь образует молекула, обладающая начальным дипольным моментом, этот момент несколько изменяется и переориентируется. Тем самым можно сделать вывод, что при образовании связи в ван-дер-ваальсовских молекулах данного типа происходит небольшое перераспределение заряда, которое может повлиять на величину связи в них. Даже в тех случаях, когда оно невелико, чувствительность данного метода позволяет зафиксировать это перераспределение заряда в кластере.

Таким образом, метод электрической резонансной спектроскопии в молекулярном пучке, позволяющий получить вращательный спектр молекул

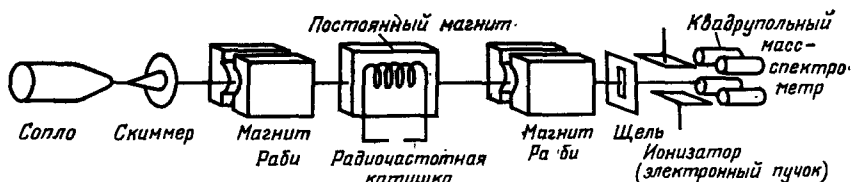


Рис. 8. Схема эксперимента для измерения сверхтонкой структуры ван-дер-ваальсовских молекул.

с высоким разрешением, оказался информативным способом исследования кластерных молекул. Сначала он использовался для ван-дер-ваальсовских молекул, включающих в себя атом инертного газа и двухатомную дипольную молекулу, а далее был распространен на разные группы молекул, обладающие оптической активностью в радиочастотном и СВЧ спектре. Этот метод позволил получить богатую информацию о геометрии исследуемых молекул и о параметрах колебаний, относящихся к слабой связи. Анализ результатов данного метода приводит к выводу, что при образовании слабой связи в рассматриваемых молекулах некоторую роль может играть перераспределение заряда в них за счет взаимодействия.

К настоящему времени имеется небольшое число измерений для параметров взаимодействия в ван-дер-ваальсовских молекулах и параметров столкновения их с буферными частицами, в которых используются магнитные методы формирования струи газа с заданным вращательным моментом ван-дер-ваальсовских молекул (см., например, ¹²⁸⁻¹³¹). Исследованные молекулы включают в себя молекулу водорода, для которой взаимодействие с магнитным полем максимально. Приведем в качестве примера идею эксперимента ¹³¹, где измерена сверхтонкая структура ван-дер-ваальсовских молекул $\text{H}_2 - \text{X}$ ($\text{X} \equiv \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}$) (рис. 8). Струя газа, содержащая ван-дер-ваальсовские молекулы, истекает из сопла и формируется в узкий пучок с помощью скиммера. Этот пучок проходит через магнит с неоднородным полем типа Раби, который выделяет пучок молекул с заданными магнитными числами. Далее этот пучок попадает в область радиочастотного излучения, где возможно изменение магнитного состояния молекулы. После этого пучок проходит через другой магнит Раби, который выделяет молекулы с другим магнитным моментом. Затем пучок ионизируется, молекулы превращаются в кластерные ионы, которые регистрируются квадрупольным масс-спектрометром.

При данной постановке эксперимента можно настраивать магниты Раби на различные магнитные состояния ван-дер-ваальсовских молекул и изменением частоты радиосигнала выяснить, какая резонансная частота отве-

чает этим переходам. Тем самым восстанавливается спектр переходов между состояниями сверхтонкой структуры рассматриваемых ван-дер-ваальсовских молекул, а это дает возможность восстановить детали потенциала взаимодействия ее компонент. При этом данный метод дает детальную информацию о потенциале взаимодействия, которая не перекрывается с результатами других подходов. Хотя имеется ограниченное число исследований параметров ван-дер-ваальсовских молекул магнитными методами, эти методы содержат в себе интересные возможности и могут внести свой вклад в получение информации о ван-дер-ваальсовских молекулах.

6. ФОТОИОНИЗАЦИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИХ МОЛЕКУЛ

Экспериментальные исследования фотоионизации ван дер Ваальсовских молекул начались несколько лет назад, но по этому вопросу накоплена существенная информация.

Идея экспериментального изучения этого процесса состоит в облучении потока газа монохроматическим излучением в области вакуумного ультрафиолета и одновременной регистрации создаваемого этим излучением тока молекулярных ионов заданного сорта. Такая методика измерений обязана небольшим размерам квадрупольного масс-спектрометра, который можно поместить в камеру, где находится пучок газа. Это является характерным примером современного состояния в атомной физике, когда усовершенствование экспериментальной техники и модификация приборов позволяет создавать новые экспериментальные методики и получать принципиально новую научную информацию.

Принципиальная схема измерений фотоионизации ван-дер-ваальсовских молекул представлена на рис. 9. Ван-дер-ваальсовские молекулы образуются при адиабатическом охлаждении в сверхзвуковом пучке газа, истекающего в вакуум через сопло. В камере, куда истекает пучок, путем дифференциальной откачки поддерживается низкое давление. Этот пучок облучается, причем источником излучения является капиллярная разрядная лампа, которая дает либо псевдоконтинуум водорода в области $900-1600 \text{ \AA}$, либо континуум Хопфилда в гелии в области длин волн $650-900 \text{ \AA}$. Это излучение проходит через монохроматор, так что на пучок газа попадает монохроматическое излучение с шириной линии в лучших измерениях $\sim 0,1 \text{ \AA}$ *).

Одновременно с облучением потока газа монохроматическим излучением с помощью квадрупольного масс-спектрометра измеряется ток ионов данного сорта. Типичная зависимость такого типа ⁹⁸ представлена на рис. 10. Как видно, данный метод позволяет определить относительное сечение фотоионизации ван-дер-ваальсовских молекул с образованием ионов данного сорта.

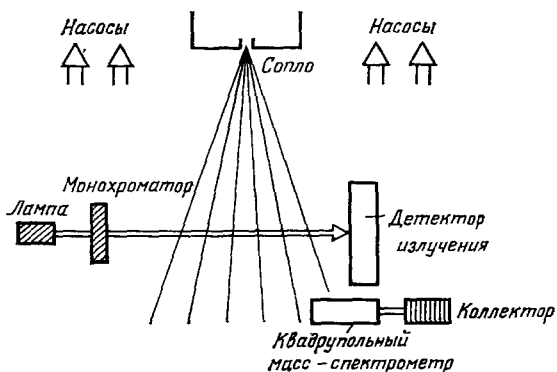


Рис. 9. Схема экспериментальной установки для исследования фотоионизации ван-дер-ваальсовских молекул.

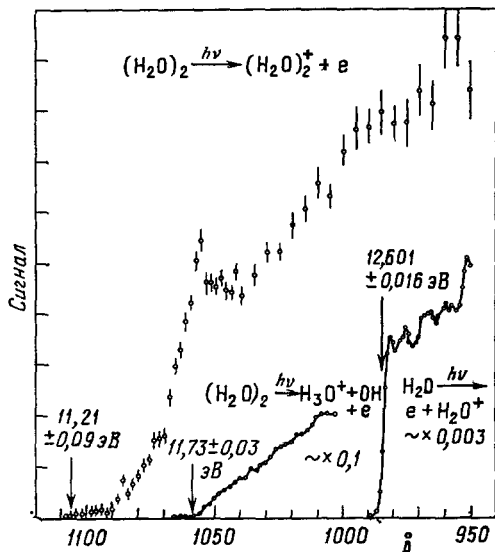
*) Эта величина зависит от мощности источников излучения, существующих в данной области спектра. Приведем в качестве примера параметры источника работы ⁸³, где исследовалась фотоионизация Ag_2 с разрешением $0,3 \text{ \AA}$. В этой работе использовалась капиллярная разрядная лампа длиной 40 см, возбуждаемая высоковольтным импульсным разрядом в гелии. В области максимума континуума Хопфилда $\lambda \approx 820 \text{ \AA}$ эта лампа создавала поток фотонов — $7 \cdot 10^9$ фотонов в секунду на 1 \AA .

В табл. XI представлена сводка данных по потенциалам ионизации ван-дер-ваальсовских молекул, полученная рассматриваемым способом. Эти результаты представляют интерес в разных аспектах. Во-первых, это фундаментальная информация по параметрам молекул. Во-вторых, исследование порогов фотоионизации дает информацию об энергиях связи в ионных комплексах. На основе этих измерений получены энергии разрыва связи для большого набора сложных и кластерных ионов. В-третьих, эти измерения

показывают, что пороги фотоионизации ван-дер-ваальсовских молекул заметно ниже потенциалов ионизации входящих в них компонент. Поэтому, образование ван-дер-ваальсовских молекул в газе может определять фотоионизацию газа в тех случаях, когда длина волны излучения несколько ниже пороговой, приводящей к фотоионизации газа. В частности, можно ожидать, что процесс фотоионизации ван-дер-ваальсовских молекул кислорода может играть роль в тех слоях атмосферы, куда уже не проходит излучение с длиной волны короче 1027 Å, но проходит излучение с длиной волны короче 1050 Å. Фотоионизация ван-дер-ваальсовских молекул более существенна для атмосфер планет, удаленных от Солнца дальше, чем Земля.

Отметим, что сам процесс фотоионизации ван-дер-ваальсовских молекул сложен. В результате этого

Рис. 10. Зависимость фототока для ионов указанного сорта от длины волны ионизирующего излучения⁹⁸.



процесса образуются молекулярные и кластерные ионы, энергия связи которых существенно превышает энергию связи ван-дер-ваальсовских молекул. Поэтому равновесные расстояния между ядрами в таких ионах, когда они находятся в основном колебательном состоянии, заметно отличаются от равновесных расстояний между ядрами в ван-дер-

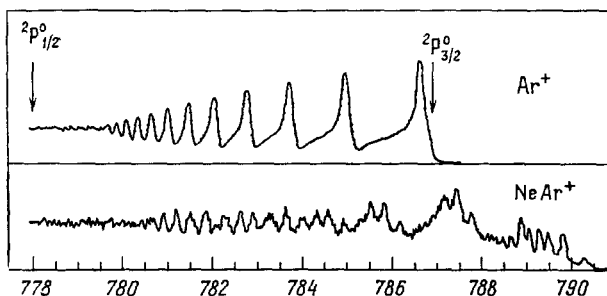


Рис. 11. Относительное сечение фотоионизации атома аргона и ван-дер-ваальсовской молекулы NeAr недалеко от порога⁸⁵.

ваальсовских молекулах. Отсюда следует, что факторы Франка — Кондона для фотоионизации ван-дер-ваальсовских молекул вблизи порога малы. Соответственно механизм процесса фотоионизации недалеко от порога может быть связан с первоначальным образованием различных автоионизационных состояний ван-дер-ваальсовской молекулы, распад которых приводит к ее ионизации. В этом случае зависимость сечения фотоионизации от энергии фотонов должна иметь сложную осцилляционную структуру. Такая структура проявляется в измерениях с высоким разрешением и затрудняет точное

Таблица XI

Потенциалы ионизации ван-дер-ваальсовских молекул

Молекула	Потенциал ионизации молекулы, эВ	Потенциал ионизации компоненты, эВ	Литература
Ar ₂	14,54±0,02	15,7597	84
	14,475±0,025	»	83
NeAr	15,685±0,004	»	85
Kr ₂	12,87±0,02	13,9997	84
	12,865±0,003		86
NeKr	13,950±0,003	»	85
ArKr	13,425±0,020	»	87
Kr ₃	12,79±0,05	»	88
Kr ₄	12,76±0,04	»	88
Xe ₂	11,13±0,01	12,130	89
NeXe	12,094±0,004	»	85
ArXe	11,985±0,017	»	87
KrXe	11,757±0,017	»	87
Xe ₃	10,88±0,04	»	90
(CO) ₂	13,05±0,04	14,013	91
(CO) ₃	12,91±0,04	»	91
(HBr) ₂	10,83	11,66	92
(HCl) ₂	11,91	12,71	92
(N ₂) ₂	14,69±0,05	15,58	91
(N ₂) ₃	14,64±0,05	»	91
(NO) ₂	8,736±0,002	9,265	91
(NO) ₃	8,486±0,017	»	91
(NO) ₄	8,39±0,03	»	91
(NO) ₅	8,32±0,03	»	91
(NO) ₆	8,28±0,03	»	91
(O ₂) ₂	11,66±0,03	12,07	93
	11,80±0,02	»	88
(O ₂) ₃	11,72±0,02	»	88
(O ₂) ₄	11,66±0,03	»	88
(O ₂) ₅	11,60±0,04	»	88
(CO ₂) ₂	13,32±0,02	13,79	94
(CO ₂) ₃	13,24±0,02	»	94
(CO ₂) ₄	13,18±0,02	»	94
(CS ₂) ₂	9,63±0,03	10,068	95
	9,36±0,02	»	96
(CS ₂) ₃	9,22±0,02	»	96
(CS ₂) ₄	9,10±0,02	»	96
(CS ₂) ₅	9,04±0,02	»	96
CS ₂ ·OCS	9,858±0,024	»	97
(H ₂ O) ₂	11,21±0,09	12,61	98
(H ₂ S) ₂	9,74±0,01	10,45	99
(H ₂ S) ₃	9,63±0,01	»	99
(H ₂ S) ₄	9,61±0,01	»	99
(H ₂ S) ₅	9,58±0,01	»	99
(H ₂ S) ₆	9,50±0,02	»	99
(H ₂ S) ₇	9,63±0,03	»	99
(N ₂ O) ₂	12,35±0,02	12,89	94
(OCS) ₂	10,456±0,026	11,174	97
(OCS) ₃	10,408±0,026	»	97
(SO ₂) ₂	11,72±0,03	12,35	100
(NH ₃) ₂	9,54±0,05	10,166	101
(C ₂ H ₄) ₂	9,72±0,02	10,51	102
(C ₂ H ₄) ₃	9,56±0,02	»	102

определение порогов. На рис. 11 приведен один из примеров такого рода, относящийся к фотоионизации молекулы Ne Ar. Как видно, неправильная осцилляционная структура сечения свидетельствует о разных типах автоионизационных состояний, через которые протекает процесс.

Указанное обстоятельство, связанное с различием равновесных конфигураций ван-дер-ваальсовской молекулы и соответствующего ей кластер-

ного иона, демонстрируется данными табл. XII, где приведены значения адиабатического потенциала ионизации (т. е. без изменения конфигурации ядер) и адиабатического потенциала ионизации кластерных молекул ксенона^{103,104}. Если энергия фотона превышает адиабатический потенциал ионизации, то конфигурация ядер при переходе в основном не изменяется и осцилляционный характер сечения фотоионизации перестает быть доминирующим.

Таблица XII

Система	Потенциал ионизации, эВ	
	Адиабатический	Адиабатический
He ₂	11,76±0,01	11,13±0,01
He ₃	11,30±0,05	10,88±0,04
Твердый ксенон	9,7	9,7

ны главным образом на изучение припороговых зависимостей сечения, дали богатую информацию о потенциалах ионизации ван-дер-ваальсовских молекул, а также об энергиях диссоциации образующихся при этом молекулярных и кластерных ионов. При этом точность измерений порогов при фотоионизации кластеров значительно выше, чем при ионизации их электронным ударом (см., например,¹⁰⁵).

7. ФОТОДИССОЦИАЦИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИХ МОЛЕКУЛ

Большой цикл исследований связан с фотодиссоциацией ван-дер-Ваальсовских молекул, компонентами которых являются молекулы. В этом случае происходит фотовозбуждение одной из молекул, входящих в рассматриваемый кластер, причем энергия возбуждения превышает энергию разрыва слабой связи ван-дер-Ваальсовской молекулы. Образованная возбужденная молекула быстро преддиссоциирует, распадаясь на свои компоненты. Такие исследования начались с работы Клемперера¹⁰⁸, который возбуждал молекулу (HF)₂ вблизи колебательного перехода молекулы HF. Время преддиссоциации возбужденной молекулы (HF)₂ составило $5 \cdot 10^{-11}$ с, т. е. колебательное возбуждение одной из компонент молекулы, которое происходит весьма эффективно, далее автоматически приводит к диссоциации молекулы.

На первой стадии исследования по фотодиссоциации ван дер ваальсовских молекул примыкали к экспериментам с многофотонной диссоциацией, направленным на разработку лазерных методов разделения изотопов. При этом отмечалось (см., например¹⁰⁹), что поскольку энергия диссоциации ван-дер-ваальсовских молекул относительно невелика, эффективность фотодиссоциации ван-дер-ваальсовских молекул существенно выше, чем других многоатомных молекул, и их удобно использовать для разделения изотопов. Последнее утверждение весьма проблематично, ибо большие трудности связаны с разделением мономеров молекул от их ван-дер-ваальсовских молекул. Поэтому в настоящее время не стоит серьезно относиться к фотодиссоциации ван-дер-ваальсовских молекул как к методу разделения изотопов, а имеет смысл проанализировать научную сторону исследования этого процесса.

Спектр поглощения ван-дер-ваальсовской молекулы представляет собой сдвинутый и уширенный спектр поглощения ее компонент. В этом спектре замораживаются вращательные степени свободы простых молекул, а линии основных колебательных переходов несколько смещаются и уширяются сложным образом за счет взаимодействия. При этом смещение центра линий относительно невелико, но разделяет области спектра, где поглощают простые и кластерные молекулы. Один из примеров для спектров поглощения простых и кластерных молекул был представлен ранее в табл. IV, другой

дается на рис. 12, который содержит спектры поглощения молекул воды¹⁰⁹. Отметим, что приведенная на рис. 12 область спектра отвечает возбуждению водородных связей, причем в молекуле воды соответствующие этому колебания характеризуются частотами $\nu_1 = 3657 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_3 = 3756 \text{ см}^{-1}$. Правый резонанс на представленных спектрах, видимо, соответствует колебанию ν_1 в отдельной молекуле. В кластерах происходит взаимодействие отдельных колебаний, что и приводит к уширению спектра поглощения. Представленный на рис. 12 спектр поглощения кластерных молекул воды расположен в области $2\nu_2$ (колебание молекулы воды $\nu_2 = 1595 \text{ см}^{-1}$) и, возможно, соответствует взаимодействию колебаний $2\nu_2$ и ν_1 для взаимодействующих молекул воды. Как видно, резонанс поглощения на частоте ν_1 для отдельной молекулы воды падает по мере усложнения кластера.

Обычный способ измерения спектра поглощения ван-дер-ваальсовских молекул включает в себя следующие элементы. Ван-дер-ваальсовские молекулы образуются в струе газа, истекающей из сопла. Измеряется относительное поглощение излучения этой струей в некоторой области спектра, примыкающей к колебательным переходам молекул — фрагментов ван-дер-ваальсовских молекул. Таким путем по резонансам в спектре поглощения выделяются наиболее сильные переходы в рассматриваемой системе. Чтобы выяснить, поглощению каких частиц обязаны соответствующие линии в спектре, одновременно измеряется ток ионов определенного сорта, получаемый при пропускании части струи через квадрупольный масс-спектрометр с предварительной частичной ионизацией пучка. Измерение этого тока с включенным лазером и без него позволяет установить, какие молекулы поглощают на данном переходе.

Поясним этот метод конкретным примером. В работе¹¹⁹ исследовалось поглощение струи шестифтористой серы, вытекающей из сопла, в окрестности резонансных линий поглощения SF_6 в области $920\text{--}970 \text{ см}^{-1}$. Было обнаружено, что ток ионов $\text{SF}_5^+ \cdot \text{SF}_6$ падает при включении лазера на частоте 938 см^{-1} и 960 см^{-1} , причем при плотности потока лазерной энергии 140 Вт/см^2 при условии эксперимента падение тока ионов $\text{SF}_5^+ \cdot \text{SF}_6$ составляет примерно 53%. Это свидетельствует о том, что лазерное излучение на данной частоте поглощается молекулами $(\text{SF}_6)_2$, которыми обусловлен ток ионов $\text{SF}_5^+ \cdot \text{SF}_6$. При рассматриваемых условиях эксперимента за счет поглощения лазерного излучения разрушается примерно половина рассматриваемых молекул.

Возбуждение компонент ван-дер-ваальсовской молекулы в конечном итоге приводит к ее распаду, причем время преддиссоциации является важным параметром этого процесса. Время преддиссоциации ван-дер-ваальсовской молекулы отражается на форме фотодиссоциационного спектра — зависимости коэффициента поглощения от длины волны фотона в окрестности резонанса. Обработка такой зависимости позволяет восстановить время преддиссоциа-

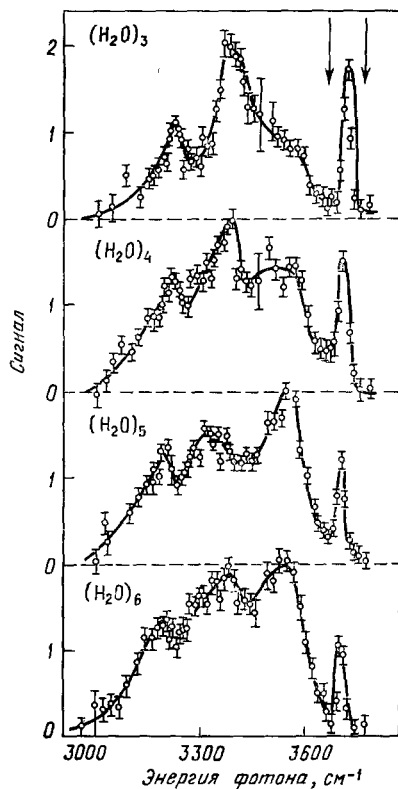


Рис. 12. Спектр поглощения ван-дер-ваальсовских молекул $(\text{H}_2\text{O})_n$ перед порогом возбуждения водородной связи¹⁰⁹.

Стрелками указаны линии поглощения ν_1 и ν_3 в молекуле воды, отвечающие возбуждению водородной связи.

ции. В табл. XIII приводятся восстановленные таким способом времена преддиссоциации ван-дер-ваальсовских молекул, содержащих молекулу C_2H_2 ¹¹⁰. В этом случае в молекуле C_2H_2 возбуждается колебание ν_7 , энергия

Таблица XIII

Ван-дер-ваальсовская молекула	Положение максимума поглощения, cm^{-1}	Время преддиссоциации, 10^{-12} с
$(C_2H_2)_2$	$952,3 \pm 0,5$	$0,44 \pm 0,05$
$(C_2H_2)_3$	$952,3 \pm 0,5$	$0,50 \pm 0,07$
$(C_2H_2)_5$	$953,2 \pm 0,9$	$0,33 \pm 0,05$
$(C_2H_2)_7$	$953,2 \pm 0,9$	$0,33 \pm 0,05$
$Ar \cdot C_2H_4$	$950,0 \pm 0,5$	$0,59 \pm 0,13$
$Kr \cdot C_2H_4$	$949,1 \pm 0,7$	$0,55 \pm 0,14$
$C_2F_4 \cdot C_2H_4$	$954,7 \pm 0,2$	$0,89 \pm 0,10$

возбуждения которого находится вблизи 950 см^{-1} . Как видно из табл. XIII, времена преддиссоциации для разных ван-дер-ваальсовских молекул не сильно различаются, что связано с одинаковым характером передачи энергии от рассматриваемого колебания на слабую связь. Среднее статистическое значение времени преддиссоциации для рассматриваемых молекул и возбуждаемой связи равно

$(5 \pm 2) \cdot 10^{-13}$ с. Это время относительно мало, что свидетельствует о сильном взаимодействии между возбуждаемым колебанием и слабой связью. Малость времени преддиссоциации и позволила найти его обработкой кривой фотодиссоциационного спектра.

На рис. 13 приведено рассчитанное в работе¹¹¹ время преддиссоциации молекулы $N_2O(001) \cdot N_2O$, которая по своей структуре близка к рассмотренной выше молекуле $(CO_2)_2$. При этом время

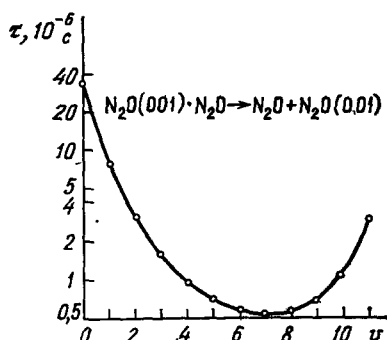


Рис. 13. Зависимость времени преддиссоциации ван-дер-ваальсовской молекулы $N_2O(001) \cdot N_2O$ от колебательного возбуждения слабой связи.

распада данного комплекса определяется диполь-дипольным взаимодействием, связанным с частичной передачей колебательного возбуждения невозбужденной молекуле, так что после разрыва связи первоначально невозбужденная молекула оказывается в колебательно-возбужденном состоянии $N_2O(100)$. На рис. 13 представлена зависимость времени преддиссоциации от колебательного возбуждения слабой связи. Интересно, что указанная зависимость не монотонная и при больших возбуждениях слабой связи время преддиссоциации молекулы возрастает с ростом возбуждения. Причина этого эффекта в том, что при больших возбуждениях слабой связи расстояние между молекулами возрастает с ростом возбуждения. Поэтому дипольное обменное взаимодействие между колебатель-

ными состояниями молекул, которое ответственно за преддиссоциацию, падает с ростом возбуждения слабой связи при большом ее возбуждении, когда существенен ангармонизм колебаний для слабой связи. А это приводит и к увеличению времени распада комплекса.

Если сравнить времена преддиссоциации рис. 13 с временами преддиссоциации, приведенными на рис. 14 для другого типа ван-дер-ваальсовских молекул, а также сравнить с данными табл. XIII, можно установить, что эти времена различаются друг от друга на несколько порядков. Это свидетельствует о высокой чувствительности времени преддиссоциации к структуре и параметрам ван-дер-ваальсовской молекулы. Приведем еще один пример преддиссоциации молекулы $HD \cdot Ar$ для первого колебательного состояния HD . Время преддиссоциации этого состояния согласно измерениям¹³⁵ и расчету¹³⁶ близко к 10^{-11} с.

До сих пор наш анализ фотодиссоциации ван-дер-ваальсовских молекул относился в основном к кластерам, содержащим одинаковые молекулы.

Большой цикл исследований был выполнен для молекул типа AI_2 , где A — атом инертного газа или молекула водорода (см. ¹²⁰). Эти исследования позволили восстановить параметры исследуемых молекул. В отличие от ранее рассмотренных случаев, в этих молекулах возбуждались электронные состояния. При этом существенно, что атом инертного газа (или молекула

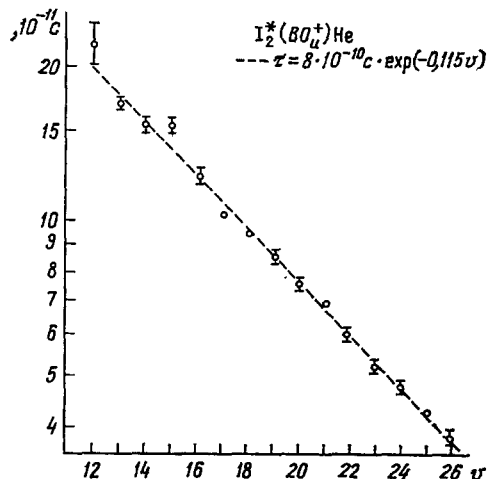
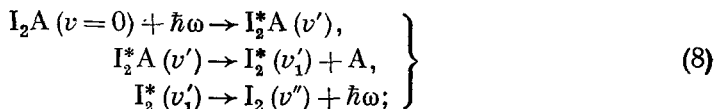


Рис. 14. Зависимость времени жизни электронно-возбужденной ван-дер-ваальсовской молекулы I_2^*He относительно преддиссоциации от колебательного состояния молекулы иода ¹¹⁴.

Электронное состояние этой молекулы $I_2^*BO_u^+$. Пунктир — аппроксимационная зависимость для времени преддиссоциации $\tau = \tau_0 \exp(-0,115 v)$, где $\tau_0 = 0,8$ нс.

водорода) в рассматриваемой ван-дер-ваальсовской молекуле лишь слабо изменяет взаимодействие между атомами иода. Процесс протекает по схеме:



здесь A — атом инертного газа или молекула водорода, I_2 соответствует основному состоянию молекулы $XO_g^+(B^3\Pi_u)$ — а I_2^* — электронно-возбужденному $BO_u^+(B^3\Pi_u)$ — состоянию. В скобках указано колебательное возбуждение молекулы иода. В результате преддиссоциации часть колебательного возбуждения молекулы тратится на ее разрушение. При этом характерное время преддиссоциации в рассматриваемых случаях оказывается порядка 10^{-11} — 10^{-10} с. На рис. 14 приводится зависимость времени преддиссоциации молекулы I_2^*He от колебательного состояния молекулы иода ¹¹². Естественно, что время жизни рассматриваемой ван-дер-ваальсовской молекулы увеличивается с уменьшением колебательного возбуждения молекулы иода.

В табл. XIV приведены времена преддиссоциации рассматриваемых ван-дер-ваальсовских молекул. Как видно, с увеличением атомного веса атома

Таблица XIV

Времена преддиссоциации ван-дер-ваальсовских молекул, ^{112–115}, содержащих электронно- и колебательно-возбужденную молекулу иода $I_2^*(BO_u^+, v)$

Молекула	v	$\tau, 10^{-11}$ с	Молекула	v	$\tau, 10^{-11}$ с
I_2^*He	9	46	I_2^*Ar	15	3,7
	12	22	$I_2^*H_2$	14	1,8
	14	15	$I_2^*Ne_2$	12	10
I_2^*Ne	9	22	$I_2^*Ne \cdot He$	9	21
	12	23		12	10
	14	8,4			

инертного газа время жизни комплекса уменьшается, ибо при этом возникает более эффективное взаимодействие между атомом инертного газа и атомом иода. При взаимодействии молекулы иода с молекулой водорода появляются дополнительные каналы обмена энергией между частицами, что приводит к уменьшению времени преддиссоциации. Сравнение с данными табл. XIII показывает, что в рассматриваемых молекулах взаимодействие менее эффективное, так что времена их преддиссоциации более чем на два порядка выше, чем для молекул, рассмотренных в табл. XIII.

Изучение флуоресценции возбужденной молекулы газа, образуемой в результате рассматриваемого процесса, позволяет в конечном итоге восстановить параметры ван-дер-ваальсовской молекулы, включающей в себя молекулу иода в основном и возбужденном состояниях¹¹⁶⁻¹¹⁸. Поскольку время преддиссоциации комплекса значительно меньше его излучательного времени жизни (10^{-6} с), флуоресценция связана с высвечиванием возбужденных молекул иода. Поэтому флуоресценция дает лишь косвенную информацию о параметрах кластера. При этом надежно можно установить энергию разрыва слабой связи. Действительно, колебательное квантовое число электронно возбужденной молекулы иода задается длиной волны поглощаемого излучения, а колебательное квантовое число излучаемой молекулы иода свидетельствует о том, какая энергия затрачена на разрыв слабой связи при преддиссоциации. Существенно при этом, что колебательное квантовое число возбуждаемой молекулы иода составляет несколько десятков и может изменяться, а распределение излучаемых молекул иода по колебательным состояниям связано с характером взаимодействия в возбужденной ван-дер-ваальсовской молекуле при преддиссоциации. Далее, важную информацию о ван-дер-ваальсовской молекуле дает спектр ее поглощения, вернее, сдвиг резонансов поглощения для свободной молекулы иода и молекулы, входящей в состав кластера.

Результаты обработки перечисленной информации¹¹⁶⁻¹¹⁸ приведены в табл. XV. Отметим, что глубина потенциала взаимодействия молекулы иода с атомами инертного газа того же порядка, что и в случае взаимодействия

Таблица XV

Параметры ван-дер-ваальсовских молекул *), включающих молекулу иода¹¹⁶⁻¹¹⁸

Молекула	$I_2\text{He}$	$I_2^*\text{He}$	$I_2\text{Ne}$		$I_2^*\text{Ne}$	
$\hbar\omega_e, \text{см}^{-1}$	$7,02\pm0,07$	$7,40\pm0,08$	$25,0\pm0,1$		$25,1\pm0,1$	
$\hbar\omega_e x_e, \text{см}^{-1}$	$0,55\pm0,03$	$0,72\pm0,04$	$1,84\pm0,04$		$2,02\pm0,04$	
$\alpha, \text{\AA}^{-1}$	$0,36\pm0,01$	$0,41\pm0,01$	$1,42\pm0,01$		$1,50\pm0,02$	
$D_0, \text{см}^{-1}$	$18,8\pm0,6$	$14,2\pm0,6$	73 ± 1		66 ± 1	
$D_e, \text{см}^{-1}$	$22,2\pm0,6$	$17,6\pm0,6$	$85,0\pm0,5$		78 ± 1	

Молекула	$I_2\text{Ar}$	$I_2^*\text{Ar}$	$I_2\text{H}_2$	$I_2^*\text{H}_2$	$I_2\text{D}_2$	$I_2^*\text{D}_2$
$\hbar\omega_e, \text{см}^{-1}$	$25,62\pm0,02$	$25,64\pm0,02$	131	106	92	75
$\hbar\omega_e x_e, \text{см}^{-1}$	$0,66\pm0,01$	$0,70\pm0,01$	28	23	14	12
$\alpha, \text{\AA}^{-1}$	$1,16\pm0,01$	$1,20\pm0,01$	—	—	—	—
$D_0, \text{см}^{-1}$	237 ± 3	223 ± 3	92	74	108	87
$D_e, \text{см}^{-1}$	250 ± 3	236 ± 3	151	122	151	122

) I_2 соответствует основному $X O_g^+$ электронному состоянию молекулы иода, I_2^ — возбужденному состоянию $B O_u^+$. Параметры относятся к слабой связи.

атомов галогенов с атомами инертного газа (см. табл. III). Это и величина энергии разрыва слабой связи свидетельствует о том, что связь в рассматриваемых кластерах определяется слабым ван-дер-ваальсовским взаимодействием.

8. ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИХ МОЛЕКУЛ

Присутствие ван-дер-ваальсовских молекул в газе может привести к ускорению процессов, которые происходят при тройных столкновениях. Рассмотрим тройной процесс,



где третья частица M необходима, чтобы унести избыток энергии. Данный процесс образования связанного состояния может протекать при парном столкновении с ван-дер-ваальсовской молекулой



В этом случае столкновение с ван-дер-ваальсовской молекулой реально означает одновременное столкновение с обеими ее компонентами, ибо слабая связь с ван-дер-ваальсовской молекуле не меняет характер взаимодействия частиц при столкновении.

Ясно, что процесс (9) протекает эффективнее, чем процесс (10), если имеет место следующее соотношение между константами скоростей этих процессов:

$$k [B \cdot M] \gg \mathcal{K} [B] [M]. \quad (11)$$

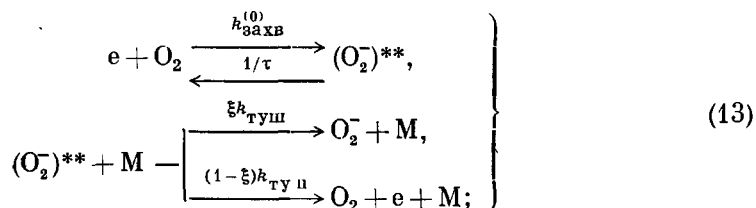
Если в газе поддерживается термодинамическое равновесие, то это соотношение принимает вид

$$\frac{k}{\mathcal{K}} \gg K_{\text{равн}}(T), \quad (12)$$

где константа равновесия $K_{\text{равн}} = \frac{[B][M]}{[B \cdot M]}$. Константы скоростей процессов в соотношении (12) не зависят от температуры резко, тогда как константа равновесия имеет экспоненциальную зависимость от температуры $K_{\text{равн}} \sim \sim e^{-\frac{D}{T}}$ (D — энергия диссоциации ван-дер-ваальсовской молекулы). Отсюда следует, что соотношение (12) тем лучше выполняется, чем ниже температура газа. Тем самым процесс (10) оказывается эффективнее процесса (9) при низких температурах $T \ll D$.

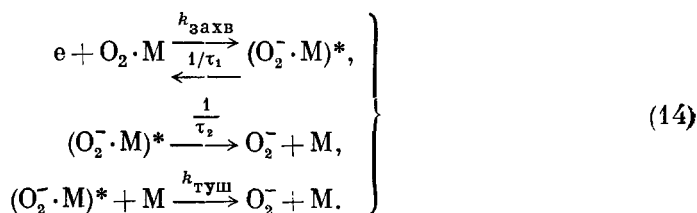
Среди указанных процессов практически рассмотрен только процесс прилипания электрона к молекуле. Так, в работе ¹²¹, где исследовалось прилипание электрона к молекулам HCl и HBr , было установлено, что для объяснения наблюдаемой картины необходимо предположить прилипание электрона к молекулам $(\text{HCl})_2$, $(\text{HBr})_2$ при повышенных давлениях.

Единственным процессом прилипания электрона к ван-дер-ваальсовским молекулам, который исследован достаточно полно экспериментально и теоретически, является процесс образования отрицательной молекулы кислорода в разных буферных газах. Далее мы проанализируем этот процесс. В отсутствие ван-дер-ваальсовских молекул он протекает по так называемому механизму Блоха — Бредбери через образование автоионизационного состояния:



здесь $(O_2)^{**}$ — автоионизационное состояние отрицательного иона молекулы кислорода, M — молекула буферного газа. Скорости соответствующих процессов, указанные над стрелками, восстанавливаются из анализа измерений для этого процесса. Так, константа скорости образования автоионизационного состояния равна $^{122} k_{захв}^{(0)} = 3,0 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$, а время распада автоионизационного состояния $^{122} \tau = 8,8 \cdot 10^{-11} \text{ с}$. (Согласно $^{123} k_{захв}^{(0)} = (4,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-11} \frac{\text{см}^3}{\text{с}}$.)

При наличии ван-дер-ваальсовских молекул в газе возникает новый канал прилипания электрона к молекуле кислорода, который мы здесь рассматриваем:



При достаточно высоких плотностях буферного газа этот процесс идет как парный и характеризуется константой скорости процесса $k_{захв}$. В табл. XV

Таблица XVI

Константа скорости захвата электрона ван-дер-ваальсовскими молекулами

Молекула	$(^{18}O_2)_2$	$(^{16}O_2)_2$	$O_2 \cdot CO$	$O_2 \cdot N_2$	$O_2 \cdot CO_2$	$O_2 \cdot C_2H_4$	$O_2 \cdot C_2H_6$	$O_2 \cdot C_3H_8$	$O_2 \cdot n\text{-}C_4H_{10}$	$O_2 \cdot \text{neo-C}_5H_{12}$
$K_{захв}, 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$ Литература *)	5,0 124	4,0 124	2,8 124	1,3 124	8,0 125	5,0 125	8,0 126	2,0 126	2,0 126	20 125

*) В работе 124 приводится константа скорости суммарного процесса (10).

приведены значения этой величины. При этом вероятность отрыва электрона при тушении автоионизационного состояния $(O_2^- \cdot M)^*$ невелика, так что этим процессом пренебрегается.

Выясним, при каких условиях процесс (14) вносит основной вклад в скорость прилипания электронов к молекулам кислорода. При большой плотности буферного газа это условие имеет вид

$$\frac{\tau [O_2^- \cdot M]}{[O_2]} > \frac{k_{захв}^{(0)}}{k_{захв}}. \quad (15)$$

В табл. XVII приводятся значения плотности буферного газа $[M]_0$, при которых левая и правая части соотношения (15) равны. Константы равнове-

Таблица XVII

M	O_2	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_8	$n\text{-}C_4H_{10}$	neo-C_5H_{12}
$K_{равн}, 10^{21} \text{ см}^{-3} \text{ }^{127}$	2,5	5,0	5,0	2,9	2,1	4,5	2,4
$[M]_0, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	1,5	1,9	3,0	1,1	3,2	0,7	0,4
$k_{туш} \cdot \tau [M]_0$	1,0	1,6	3,3	1,2	4,8	0,1	0,06

сия для этого процесса при комнатной температуре подсчитаны в работе ¹²⁷, где проведен подробный анализ рассматриваемого процесса. Имеем, что при $[M] \gg [M]_0$ процесс прилипания электрона к молекуле кислорода проходит через образование ван-дер-ваальсовской молекулы. При этом указанное условие получено в предположении $k_{\text{туш}} \tau [M] \gg 1$, т. е. образуемое автоионизационное состояние тушится в основном в результате столкновений. В табл. XVI даются значения этого параметра при плотности буферного газа $[M]_0$. Эта величина есть отношение вероятности тушения автоионизационного состояния при столкновении к вероятности его спонтанного распада. Как видно, для большинства случаев вклад канала прилипания электронов за счет ван-дер-ваальсовских молекул существенен именно в области высоких давлений, где процесс прилипания имеет парный характер. Для молекул $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ и $\text{нео-C}_5\text{H}_{12}$ вклад ван-дер-ваальсовского канала при невысоких давлениях следует оценивать по формуле (11). При этом величина $k/\mathcal{K} K_{\text{равн}}$ (см. формулы (9) — (11)), которая представляет собой отношение вероятности прилипания электрона по схеме (14) к вероятности прилипания по схеме (13), в обоих случаях близка к единице, т. е. вклады обоих каналов сравнимы.

Анализ табл. XVI показывает, что при давлении порядка атмосферного прилипания электрона к молекуле с участием ван-дер-ваальсовских молекул вносит существенный вклад в скорость этого процесса.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ван-дер-ваальсовские молекулы — молекулы со слабой связью, в которых отдельные компоненты сохраняют свою индивидуальность. Эти объекты известны давно, однако за последнее десятилетие фронт исследования данных объектов существенно расширился. Так, материал трех параграфов предлагаемого обзора, где рассмотрены фотоионизация, фотодиссоциация и изучение вращательных спектров ван-дер-ваальсовских молекул, содержит информацию, полученную в последнее десятилетие. Такое положение дел прежде всего связано с созданием новой экспериментальной техники, которая способна решать принципиально новые задачи.

Однако в настоящее время исследование отдельных свойств ван-дер-ваальсовских молекул идет своими путями. Так, исследование фотоионизации, фотодиссоциации и вращательных спектров относится в основном к разным типам молекул. Поэтому эти исследования не дополняют друг друга и не создают единой физической картины свойств ван-дер-ваальсовских молекул. Но поскольку мы находимся на первой стадии таких исследований, можно ожидать, что в будущем они сомкнутся и составят нечто целое.

При этом следует заметить, что главный фактор прогресса в исследовании ван-дер-ваальсовских молекул в будущем, как и в настоящем, будет связан с развитием экспериментальной техники, а не с прикладными задачами. Создание приборов (таких, как перестраиваемые лазеры, источники дальнего ультрафиолетового излучения, квадрупольные масс-спектрометры, детекторы излучения и частиц и других) с более высокими выходными параметрами позволяет разрабатывать новые экспериментальные методики, использование которых дает новую информацию об объектах и процессах. Не вызывает сомнения, что в условиях интенсивного развития экспериментальной техники в ближайшем будущем мы будем свидетелями новых методов исследования и принципиально новой информации, относящейся к разным объектам атомной и молекулярной физики, в том числе и к ван-дер-ваальсовским молекулам.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей.— М.: ИЛ, 1961.
2. Смирнов Б. М. Асимптотические методы в теории атомных столкновений.— М.: Атомиздат, 1973.
3. Смирнов Б. М.— УФН, 1978, т. 125, с. 331.
4. Исследования с молекулярными пучками.— М.: Мир, 1969.
5. Леонас В. Б. Межмолекулярные взаимодействия и столкновения атомов и молекул.— М.: ВИНТИ, 1980.
6. Oates D. E., King J. G.— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 26, p. 735.
7. Feltgen R. et al.— Phys. Rev. Lett., 1973, v. 30, p. 820, 1098.
8. Grace R. S. et al.— Phys. Rev. Ser. A, 1976, v. 14, p. 1006.
9. Burton P. G.— J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 3112.
10. Burton P. G.— Chem. Phys. Lett., 1982, v. 87, p. 101.
11. Slankas J. T., Keil M., Kuppermann A.— J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 1482.
12. Radzig A. A., Smirnov B. M. Reference Data on Atoms, Molecules and Ions.— Springer-Verlag, Berlin: 1983.
13. Goodman J., Brus L. E.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 3808.
14. Tellinghuisen J. et al.— J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 2484.
15. Smith A. L., Kobrinsky P. C.— J. Mol. Spectrosc., 1978, v. 69, p. 1.
16. Tellinghuisen J.— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 5187.
17. Becker C. H., Casavecchia P., Lee Y. T.— J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 2377.
18. Becker C. H. et al.— Chem. Phys. Lett., 1979, v. 61, p. 1.
19. Becker C. H., Casavecchia P., Lee Y. T.— J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 2986.
20. Sur A., Hui A. K., Tellinghuisen J.— J. Mol. Spectrosc., 1979, v. 74, p. 465.
21. Tamagake K., Setser D. W., Kolts J. H.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 4286.
22. Casavecchia P. et al.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 710.
23. Casavecchia P. et al.— J. Chem. Phys., 1982, v. 77, p. 1878.
24. Gough T. E., Miller R. E., Scoles G.— J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 1588.
25. Gough T. E., Miller R. E., Scoles G.— J. Chem. Phys., 1981, v. 85, p. 4041.
26. Miziolek A. W., Pimentel G. C.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 4462.
27. Miziolek A. W., Pimentel G. C.— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 3840.
28. Gough T. E., Miller R. E.— Chem. Phys. Lett., 1982, v. 87, p. 280.
29. Helm H., Stephan K., Märk T. D.— Phys. Rev. Ser. A, 1979, v. 19, p. 2154.
30. Stephan K., Märk T. D.— Chem. Phys. Lett., 1982, v. 87, p. 226.
31. Stace A. J., Shukla A. K.— Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1980, v. 36, p. 119.
32. Stace A. J., Shukla A. K.— Chem. Phys. Lett., 1982, v. 85, p. 157.
33. Stephan K., Märk T. D.— Chem. Phys. Lett., 1982, v. 90, p. 51.
34. Stogrin D. E., Hirschfelder J. O.— J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1591.
35. Delle Donne M. J., Howard R. E., Roberts R. E.— J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 3387.
36. Howard R. E., Roberts R. E., Delle Donne M. J.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 3067.
37. Brady J. W., Doll J. D., Thompson D. L.— J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 2467.
38. Brady J. W., Doll J. D., Thompson D. L.— J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 2767.
39. Brady J. W., Doll J. D., Thompson D. L.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 1026.
40. Thompson D. L., Ralf L. M.— J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 301.
41. Thompson D. L.— J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 1806.
42. Thompson D. L.— J. Chem. Phys., 1982, v. 77, p. 1269.
43. Geraedts J. et al.— J. Chem. Phys., 1981, v. 77, p. 277.
44. Востриков А. А. и др.— Письма ЖТФ, 1977, т. 24, с. 1319.
45. Novick S. E. et al.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 2273.
46. Barton A. E., Howlett D. J. B., Howard B. J.— Molec. Phys., 1980, v. 41, p. 619.
47. Harris S. J., Novick S. E., Klemperer W.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 3208.
48. Dixon T. A. et al.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 6539.
49. Novick S. E. et al.— Can. J. Phys., 1975, v. 53, p. 2007.
50. Novick S. E. et al.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 1114.

51. Hutson J. M., Howard B. J.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 6520.
52. Jackson K. C., Langridge-Smith R. R., Howard B. J.— Molec. Phys., 1980, v. 39, p. 817.
53. Harris S. J. et al.— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 193.
54. Campbell E. J. et al.— Chem. Phys. Lett., 1980, v. 70, p. 420.
55. Balle T. J. et al.— J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 922.
56. Barton A. E. et al.— Chem. Phys., 1980, v. 45, p. 429.
57. Keenan M. R. et al.— J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 3070.
58. Baiocchi F. A. et al.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 2041.
59. Chance K. V. et al.— J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 5157.
60. Keenan M. R. et al.— J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 3523.
61. De Leon R. L., Yokozeki A., Muetner J. S.— J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 2044.
62. Buck U., Schleusener J.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 2470.
63. Bowen K. H. et al.— J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 137.
64. Harris S. J. et al.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 881.
65. Steed J. M., Dixon T. A., Klemperer W.— J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 4095; 1981, v. 75, p. 5977.
66. Joyner C. H. et al.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 5285.
67. Baiocchi F. A. et al.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 6544.
68. Joyner C. H. et al.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 6550.
69. Benzel M. A., Dykstra S. E.— J. Chem. Phys., 1983, v. 78, p. 4052.
70. Landolt-Börnstein. Group II, Vol. 14a: Molecular Constants.— Berlin; Heidelberg; N.Y.; Springer-Verlag, 1982.
71. De Leon R. L., Mack K. M., Muentner J. S.— J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 4487.
72. Janda K. C. et al.— J. Chem. Soc. Amer., 1978, v. 100, p. 8074.
73. De Leon R. L., Muetner J. S.— J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 6020.
74. Leopold K. R., Bowen K. H., Klemperer W.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 4211.
75. Viswanathan R., Dyke T. R.— In: Symp. Molec. Struct. Spectr. Columbus, Ohio, 1979.— Pap. TG6.
76. Dyke T. R., Howard B. J., Klemperer W.— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 2442.
77. Janda K. C. et al.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 5162.
78. Holmgren S., Waldman M., Klemperer W.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 4414; 1978, v. 69, p. 1661.
79. Dyke T. R., Mack K. R., Muentner J. S.— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 498.
80. Legon A. C., Millen D. J., Rogers S. C.— Chem. Phys. Lett., 1976, v. 41, p. 137.
81. Odutola J. A., Dyke T. R.— J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 5062.
82. Legon A. C., Millen D. J., Rogers S. C.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1980, v. 370, p. 213.
83. Dehmer P. M., Poliakoff E. D.— Chem. Phys. Lett., 1981, v. 77, p. 326.
84. Ng C. Y. et al.— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 446.
85. Pratt S. T., Dehmer P. M.— J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 3433.
86. Pratt S. T., Dehmer P. M.— Chem. Phys. Lett., 1982, v. 87, p. 533.
87. Ng C. Y. et al.— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 5737.
88. Anderson S. L. et al.— J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 4779.
89. Ng C. Y. et al.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 4327.
90. Poliakoff E. D. et al.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 1568.
91. Linn S. H., Ono Y., Ng C. Y.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 3342.
92. Tiedeman P. W. et al.— J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 1605.
93. Linn S. H., Ono Y., Ng C. Y.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 3348.
94. Linn S. H., Ng C. Y.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 4921.
95. Trott W. M., Blais N. C., Walters E. A.— J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 1692.
96. Ono Y. et al.— J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 2523.
97. Ono Y., Osuch E. A., Ng C. Y.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 1645.
98. Ng C. Y. et al.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 4235.
99. Walters E. A., Blais N. C.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 4208.
100. Ericson J., Ng C. Y.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 1650.
101. Ceyer S. T. et al.— J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 14.
102. Ceyer S. T. et al.— J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 2138.
103. Poliakoff E. D., Dehmer P. M., Dehmer J. L.— J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 5214.
104. Helm H.— Phys. Rev., 1976, v. 14A, p. 680.
105. Stephan K. et al.— J. Chem. Phys., 1982, v. 77, p. 2408.
106. Soper P. D., Legon A. C., Flugare W. H.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 2138.

107. Legon A. C., Soper P. D., Flugare W. H.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 4944.
108. Klemperer W.— Ber. Bunsenges phys. Chem., 1974, Bd. 78, S. 128.
109. Lee Y., Shen Y.— Phys. Today, November 1980, v. 33, p. 52.
110. Casassa M. P., Bomse D. S., Janda K. C.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 5044.
111. Morales D. A., Ewing G. E.— Chem. Phys., 1980, v. 53, p. 141.
112. Johnson K. E., Wharton L., Levy D. H.— J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 2719.
113. Smalley R. E., Levy D. H., Wharton L.— J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 3266.
114. Kubiak G. et al.— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 4477.
115. Kenny J. E. et al.— J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 1109.
116. Kenny J. E., Russell T. D., Levy D. H.— J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 3607.
117. Smalley R. E., Wharton L., Levy D. H.— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 671.
118. Blazy J. A. et al.— J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 2439.
119. Geraedts J. et al.— J. Chem. Phys., 1981, v. 78, p. 277.
120. Levy D. H.— In: Photoselective Chemistry. Pt. 1/Ed. by J. Jortner, R. D. Levine, S. A. Rice— N.Y.: Wiley-Interscience, 1981.
121. Armstrong D. A., Nagra S. S.— J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 2875.
122. Fiquet-Fayard F.— J. Phys., 1975, v. 8B, p. 2880.
123. Shimamori H., Hatano Y.— Chem. Phys., 1977, v. 21, p. 187.
124. Shimamori H., Fessenden R. W.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 453.
125. Kokaku Y. et al.— J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 4883.
126. Kokaku Y., Toriumi M., Hatano Y.— J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 6167.
127. McMahon D. R. A.— Chem. Phys., 1982, v. 66, p. 67.
128. Van Deursen A., van Lumig A., Reuss J.— Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1975, v. 18, p. 129.
129. Van Deursen A., Reuss J.— Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1977, v. 23, p. 109.
130. Verberne J., Reuss J.— Chem. Phys., 1980, v. 50, p. 137.
131. Waaijer M., Reuss J.— Chem. Phys., 1981, v. 63, p. 263.
132. Golomb D., Good R. E., Brown R. T.— J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 1545.
133. Milne T. A., Vandergrift A. E., Green F. T.— J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 1552.
134. Dorfelfeld W. G., Hudson J. B.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 1253.
135. McKellar A. R. W.— Farad. Disc. Chem. Soc., 1982, v. 73, p. 89.
136. Hutson J. M., Le Roy R. J.— J. Chem. Phys., 1983, v. 78, p. 4040.