

539[.186.3+.196.3]

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

В. Б. Леонас, И. Д. Родионов

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	7
2. Экспериментальная техника исследований высокоэнергетического рассеяния	11
3. Теоретические аспекты изучения анизотропных взаимодействий	17
а) Проблема аналитического описания анизотропных поверхностей потенциальной энергии	17
б) Теоретические модели атомно-молекулярного высокоэнергетического рассеяния	19
4. Основные результаты исследований высокоэнергетического рассеяния	22
а) Изучение упругого и молекулярно-неупругого рассеяний	22
б) Эффект колебательной радуги в высокоэнергетическом рассеянии	26
в) Измерения спектров потерь энергии	29
5. Заключение	31
Список литературы	32

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие ряд лабораторий интенсивно развивали исследования атомно-молекулярных столкновений методом рассеяния пучков заряженных и нейтральных частиц высоких энергий (ВЭ) на малые углы. В ходе проведения этих исследований получены данные, существенно расширившие наши знания о характере взаимодействия при тесных сближениях атомных частиц и открывшие новые возможности для описания макроскопического поведения вещества в экстремальных условиях, при которых реализуются такие тесные сближения. Настоящая работа преследует цель обсуждения достижений и перспектив дальнейшего развития этого направления.

Высокоэнергетическое рассеяние (ВЭР) — это один из разделов физики атомных столкновений, задачей которого является изучение атомно-молекулярного рассеяния на отталкивательной ветви с целью: а) определения короткодействующих сил межатомного и межмолекулярного взаимодействия; б) изучения неупругих молекулярных переходов; в) изучения неадиабатических электронных переходов.

Для малых и промежуточных расстояний сближения взаимодействие атомов и молекул, энергия относительного движения которых не превышает 10 кэВ, описывается в рамках приближения Борна — Оппенгеймера¹, в котором движение электронной составляющей квазимолекулы предполагается независимым от движения ядер. Зависимости энергии квазимолекулы от расстояния между ядрами соответствует многомерная поверхность потенциальной энергии (ППЭ), которая в простейшем случае взаимодействия атомов является функцией одной переменной $V(R)$. Заданной конфигурации ядер соответствует набор ППЭ, из которых одна описывает основное состояние электронной составляющей, а остальные — возбужденные. Обычно столкновительные электронные переходы происходят при фиксированных

положениях ядер (принцип Франка — Кондона) и осуществляются при достижении точек сближения поверхностей, отвечающих различным электронным состояниям системы. Набор ППЭ, соответствующий разным электронным состояниям, — это фундаментальная информация, позволяющая описывать динамическое поведение молекулярных систем. В свою очередь, она является ключом к количественному описанию на основе достижений статистической механики широкого спектра макроскопических свойств вещества в газообразной и конденсированной фазах.

Уровень развития теории и вычислительные возможности сегодня настолько высоки, что доступная точность предсказания свойств определяется только точностью имеющихся данных о потенциале.

Если говорить о короткодействующих силах, то они составляют основу для предсказания свойств вещества в экстремальных условиях высоких температур или сверхсильных сжатий и описания поведения газовых систем в условиях резкого нарушения равновесия.

Рассмотрим несколько подробнее проблему теоретического предсказания свойств вещества (уравнения состояния) при экстремально высоких давлениях, превышающих 1 Мбар. В последние годы значительные усилия были посвящены изучению процессов ударного сжатия вещества. Измерения в субмегабарном и мегабарном диапазоне выполнены для большого набора веществ (см. ссылки в обзоре ² и в недавних работах ^{3, 4}). Ударное сжатие неизбежно сопровождается сильным нагреванием вещества, поэтому информацию о холодном сжатии непосредственно из этих данных извлечь не удается. Для этого могут привлекаться теоретические модели термического возбуждения, обладающие, однако, плохо контролируемой точностью. Интересна альтернативная возможность изучения холодного сжатия веществ в диапазоне давлений 1 — 1000 Мбар на основе использования надежных эмпирических или неэмпирических отталкивательных потенциалов. Такой подход следует, очевидно, рассматривать как дополнительный к динамическим методам.

При описании свойств конденсированных сред в сильно сжатом состоянии принципиальным является вопрос об оправданности трактовки взаимодействий в терминах парного взаимодействия, т. е. возможности пренебрежения неаддитивными эффектами. Длительное обсуждение этого вопроса в литературе привело к точке зрения, согласно которой в ряде случаев энергию взаимодействия систем из атомов (или молекул) с замкнутыми оболочками можно в широком диапазоне сжатий описывать в рамках аддитивного приближения ⁵. Для молекулярных систем анизотропные потенциалы могут аппроксимироваться определенным образом усредненными межмолекулярными потенциалами ⁶. Отметим, что исследование пределов применимости такого описания и нахождение поправок на неаддитивность также, в принципе, можно проводить на основе данных о рассеянии в сложных системах, включающих, например, Ван-дер-Ваальсовы кластеры.

Рассмотрим теперь в качестве примера сжатые Ag и Xe. Парные потенциалы для этих газов, найденные в экспериментах ⁷, могут быть использованы для расчета уравнения состояния; на рис. 1 представлены результаты таких расчетов сжимаемости Ag и Xe при $T = 0$ К. В расчетах принималось, что Ag и Xe образуют кристаллическую решетку с плотной гексагональной упаковкой. Энергия кристалла W находилась суммированием парных взаимодействий, а сжимаемость — по изменению энергии с объемом элементарной ячейки v :

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(|\mathbf{R}_{ij}|), \quad (1)$$

$$P = - \frac{dW}{dv}. \quad (2)$$

Для этих же систем приведены результаты расчетов по модели Томаса — Ферми с квантовыми и обменными поправками ⁸. Как видно, кривые сжатия,

рассчитанные в обоих подходах, хорошо согласуются как по общему ходу, так и по абсолютным значениям (практически полного согласия на рис. 1 легко достичь небольшим изменением абсолютных значений эмпирических потенциалов, вполне оправданным возможной систематической погрешностью измерений ⁷⁾).

Отметим, что для сжимаемости Ne получено заметное отличие от традиционной модели Томаса — Ферми с поправками. Есть основания считать, что указанное расхождение не связано с неучетом неаддитивного взаимодействия, а обусловлено проявлением обсуждаемого в литературе ² эффекта оболочечной структуры атомов вещества.

Можно ожидать, что использование надежных эмпирических потенциалов для сложных молекулярных систем (включающих, например, H_2O , N_2 , SiO_2 , H_2 и их смеси) позволит уверенно предсказывать поведение вещества в мега- и гигабарном диапазонах давлений.

Наибольшими возможностями определения анизотропных потенциалов сегодня и, по-видимому, в будущем располагают теоретические методы. Развитие вычислительных методов квантовой химии и непрерывно растущие мощности ЭВМ привели к тому, что численные неэмпирические расчеты анизотропных потенциалов стали главным источником информации о ППЭ.

Число научных групп, ведущих строгие неэмпирические расчеты, превышает полтора десятка (это число превысит 20, если учесть группы, использующие менее строгие методы) ⁹. Ситуация может быть проиллюстрирована таблицей, дающей сводку систем, для которых в диапазоне ≤ 10 эВ проведены вычисления отталкивательных анизотропных потенциалов, зачастую описанные в форме разложений по сферическим функциям. Помимо перечисленных в таблице систем, имеются сообщения о выполненных расчетах потенциальных поверхностей для систем $He-H_2O$, $He-SiO$, $He-CCS$, $Ar-OCS$, H_2-OCS , H_2-HCl , H_2-CS , H_2-OH , $Ar-CS_2$ и др. Даже в строгих квантово-химических подходах путь к получению конечных результатов желаемой точности неизбежно проходит через введение дополнительных предположений. Дать количественную оценку связанной с такими предположениями неточности полученных значений обычно невозможно и поэтому оправданность сделанных предположений должна проверяться независимым образом.

Это утверждение тем более справедливо в случае приближенных подходов, например, для получившей широкое распространение модели электронного газа ¹⁰. Основным (и наиболее уязвимым) в этой модели является предположение, что электронная плотность квазимолекулы $\rho(ABC)$ есть линейная суперпозиция $\rho(AB)$ и $\rho(C)$ (т. е. аддитивность электронных плотностей). За последние несколько лет на основе модели электронного газа проведены расчеты ППЭ для большого числа представленных в таблице систем, и нет видимых причин, препятствующих удлинению этого списка в будущем. Однако, в связи с упомянутыми приближениями как в строгих подходах, так и в модели электронного газа, встает проблема экспериментальной проверки надежности

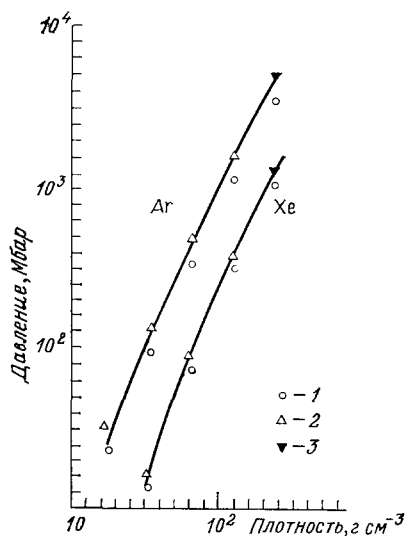


Рис. 1. Кривые холодного сжатия, вычисленные для конденсированных аргона и ксенона.

Сплошными линиями показаны кривые холодного сжатия, вычисленные для гексагональной плотноупакованной структуры вещества с использованием эмпирических межатомных потенциалов работы ⁷. 1 — данные расчетов в приближении Томаса — Ферми с квантовыми и обменными поправками ⁸, 2 — данные работы ⁸ после поправки их в точках, обозначенных 3

Сводка результатов теоретических расчетов энергий анизотропного взаимодействия

Система	Диапазон расстояний, Å	Область энергий, эВ, способ представления	Литература
а) Молекулярные системы			
H_2-H_2	$0,8 < R < 3,6, r \leq r_e$	$V \leq 10$, аналитически	11
H_2-CO	$2 < R < 5, r \leq r_e$	$V \leq 2,5$, графически, аналитически	12, 13
H_2-CO_2	$0,8 < R < 3, r = r_e$	$V \leq 5$, сплайн, таблично	14
$HF-HF$	$1 < R < 3,3, r = r_e$	$V \leq 15$, таблично и аналитически	15
N_2-N_2	$1,5 < R < 4,6, r = r_e$	$V \leq 10^2$, аналитически	16
H_2O-CH_4	$R < 5,5, r = r_e$	$V \leq 1$, аналитически	17
CH_4-CH_4	$2,6 < R < 5,2, r = r_e$	$V \leq 1$, аналитически	18
б) Атомно-молекулярные системы			
$H-H_2$	$0,5 < R < 2, r \leq r_e$	$V \leq 10$, таблично, графически	19
$H-CO$	$1,6 < R < 4,5, r = r_e$	$V \leq 1,5$ таблично	20
$He-H_2$	$0,75 < R < 10, r \leq r_e$	$V \leq 10^2$, аналитически	21, 22, 23
$He-HF$	$2 < R < 4, r \leq r_e$	$V \leq 0,5$, таблично	24
$He-LiH$	$1,5 < R < 4,5, r = r_e$	$V \leq 25$, аналитически	25
$He-N_2$	$1,0 < R < 2,5, r = r_e$	$V \leq 5$, аналитически	26
$He-CO$	$1,5 < R < 6, r \leq r_e$	$V \leq 15$, аналитически, таблично	27, 28
$He-HCl$	$1,5 < R < 4,4, r = r_e$	$V \leq 3$, таблично	29
$He-HCN$	$1,7 < R < 4,5, r = r_e$	$V \leq 3$, таблично	30
$He-CO_2$	$1,8 < R < 4,5, r = r_e$	$V \leq 15$, аналитически	31, 32
$He-NH_3$	$1,6 < R < 4,8, r = r_e$	$V \leq 8$, таблично	33, 34
$He-H_2CO$	$1,5 < R < 3,5, r = r_e$	$V \leq 5$, таблично	35
$He-H_2$	$1 < R < 10, r \geq r_e$	$V \leq 5$, таблично	36
$Ne-H_2$	$1,2 < R < 3,2, r \leq r_e$	$V \leq 5$, аналитически	37
$Ne-CO_2$	$1,95 < R < 3,5, r \leq r_e$	$V \leq 1$, аналитически	38, 39
$Ar-H_2$	$0,8 < R < 3,3, r \leq r_e$	$V \leq 10^2$, аналитически	40
$Ar-CO$	$1,3 < R < 4,6, r = r_e$	$V \leq 25$, аналитически	41
$Ar-N_2$	$0,5 < R < 8, r = r_e$	$V \leq 10^2$, таблично	42
$Ar-NO$	$1,5 < R < 4,6, r = r_e$	$V \leq 10$, аналитически	43
$Ar-CO_2$	$1,8 < R < 4,6, r = r_e$	$V \leq 15$, аналитически	44
$Ar-HF$	$2 < R < 5, r \leq r_e$	$V \leq 3$, таблично	24
$Ar-HCl$	$2,4 < R < 4,6, r = r_e$	$V \leq 5$, таблично	45
$O(^3P, ^1D)-H_2$	$0,3 < R < 5, r \geq r_e$	$V \leq 3$, таблично	46
$Li-H_2$	$1 < R < 4, r \leq r_e$	$V \leq 10$, аналитически	47
$He-Na_2$	$2,5 < R < 10, r = r_e$	$V \leq 1,5$, аналитически, графически	48
в) Ион-молекулярные системы			
H^+-H_2	$0 < R < 5, r \leq r_e$	$V \leq 20$, аналитически	49
Li^+-H_2	$1 < R < 6, r \leq r_e$	$V \leq 15$, аналитически	50
Li^+-N_2	$1,5 < R < 10, r \leq r_e$	$V \leq 5$, аналитически	51, 52
Li^+-CO	$1,5 < R < 10, r \leq r_e$	$V \leq 5$, аналитически	51, 52
H^+-CO	$0,9 < R < 7, r \leq r_e$	$V \leq 10$, аналитически	53
$Li^+(K^+, Na^+)-H_2O$	$1,5 < R < 5, r = r_e$	$V \leq 3$, аналитически	54, 55
$He-N_2H^+$	$1,8 < R < 6,5, r = r_e$	$V \leq 10$, таблично	56

предсказаний и возможных, на основе эксперимента, эмпирических коррекций используемых приближений (и в первую очередь — приближений модели электронного газа).

Необходимость в такой проверке является дополнительным стимулом развития исследований ВЭР.

В настоящем обзоре основное внимание уделяется обсуждению упоминавшихся п. а), б). Вопросы столкновительной спектроскопии неадиабатических переходов нами не рассматриваются.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА ИССЛЕДОВАНИЙ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ

Поскольку используемые обычно термины типа «высокоэнергетический», «быстрый пучок» довольно произвольны и часто вызывают субъективные ассоциации, для исключения этого произвола мы воспользуемся диаграммой рис. 2. На диаграмме «полуплоскость» значений приведенного угла $\tau (=E\theta)$, E — энергия столкновения, θ — угол отклонения в лабораторной системе) и приведенного сечения $\rho (= \sigma\theta^2)$, σ — дифференциальное сечение рассеяния на угол θ) разделена на перекрывающиеся области проявления специфических особенностей ВЭР; именно эти области, в большей или меньшей мере, являются предметом последующего обсуждения. В условиях ВЭР справедлива оценка $\tau \sim 2V(b)$, где b — прицельное расстояние, и, таким образом, величина τ указывает на энергию взаимодействия, вызывающего рассеяние частиц на угол θ в лабораторной системе. Как видно из диаграммы, для типичного случая пучка с энергией 1 кэВ характерные углы ВЭ рассеяния оказываются заключенными в диапазоне 10^{-2} —10 град.

Ограничение изучаемого диапазона приведенных углов ВЭ рассеяния сверху связано с тем, что для больших углов вклад каналов неупругих электронных переходов в измеряемое сечение рассеяния становится сравнимым с упругим, и наблюдаемая картина рассеяния не может интерпретироваться в рамках только единственной или двух пересекающихся ППЭ. Отметим также, что требование единственности ППЭ на входном участке траектории ограничивает исследования рассмотрением систем, в которых партнеры имеют замкнутые электронные оболочки. При исследовании отталкивательной ветви ППЭ метод ВЭР обладает рядом преимуществ:

1. Получение и детектирование нейтральных пучков ВЭ существенно проще по сравнению с диапазоном сверхтепловых (≥ 1 эВ) энергий.

2. Теория рассеяния в ВЭ приближении неизмеримо прозрачнее и доступнее для реализации численных расчетов на ЭВМ, чем в случае субтеплого диапазона.

3. При использовании ВЭР легко достичь расстояний сближения, где имеют место квазипересечения электронных термов и высокие вероятности переходов.

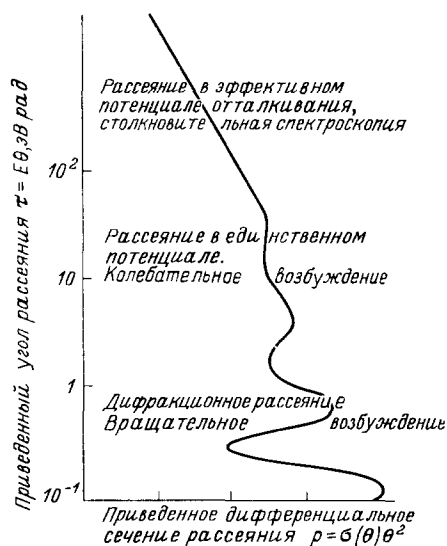


Рис. 2. Характерный ход приведенного дифференциального сечения $\rho = \sigma(\theta)\theta^2$ и области проявления основных эффектов высокоэнергетического рассеяния на малые углы

Анализ развития исследований ВЭР позволяет выделить несколько методических подходов.

Исторически первым можно считать метод интегральных сечений, основанный на измерении относительной интенсивности пропускаемого через мишень пучка. Техника измерений, начатых еще в 40-х годах ⁵⁷, описана в ^{58, 59}, и они широко использовались для определения короткодействующих потенциалов атомных, атомно-молекулярных и ион-молекулярных систем ^{60, 61}. Известны две модификации метода интегральных сечений. В реальных условиях эксперимента (конечные размеры пучка, области столкновений, апертуры детектора) поток рассеянных частиц, согласно Кушу ⁶², можно разложить на две составляющие: частицы, рассеянные и выбывшие из регистрируемого детектором пучка, и частицы, испытавшие взаимодействие, но оставшиеся в пределах апертуры детектора. С измерением обеих этих составляющих (обозначаемых далее значками — и +) и связаны упомянутые модификации метода интегральных сечений; во втором случае для различения частиц, испытавших и не испытавших столкновение, при измерениях интегральных сечений неупругого перехода используется факт появления у неупруго рассеянных частиц эффективной «метки» в виде изменения кинетической энергии за счет неупругого перехода.

Соответствующие измеренные сечения описываются выражениями:

$$Q^-(E) = \frac{\Delta I^-}{n I_0 L} = 2\pi \int_{(\theta)} \sigma(\theta) [1 - f_0(\theta)] \sin \theta d\theta, \quad (3)$$

$$Q^+(E) = \frac{\Delta I^+}{n I_0 L} = 2\pi \int_{(\theta)} \sigma(\theta) f_0(\theta) \sin \theta d\theta, \quad (3')$$

здесь Q^\pm — интегральное сечение, I_0 — интенсивность нерассеянного пучка, ΔI^- — поток выбывших (ΔI^+ — оставшихся в пределах детектора) частиц, $\sigma(\theta)$ — дифференциальное сечение процесса в лабораторной системе, $f_0(\theta)$ — аппаратная функция ⁶³, L — длина, n — плотность рассеивающей мишени. В условиях ВЭР отношение величин полного и интегрального сечений (Q/Q^\pm) может для различных экспериментов меняться в пределах 1—3, и это обстоятельство затрудняет прямое сравнение вычисляемых теоретически полных и измеренных интегральных сечений.

Установки для измерений интегральных сечений рассеяния неоднократно описывались (см. ^{59, 64}), поэтому мы не будем на них останавливаться. Отметим лишь, что для ион-молекулярных систем развитие экспериментальных средств пошло по пути значительного расширения энергетического диапазона измерений, простирающегося от единиц до тысячи эВ ^{65, 66}, и улучшения разрешения энергетического анализа. Рекордными параметрами характеризуется установка для измерений сечений $Q^+(E, \Delta j, \Delta v)$ столкновительных переходов между выделенными состояниями, описанная в ⁶⁷.

Схематически эта установка показана на рис. 3; основным методическим приемом является измерение интенсивности пучка ионов (в основном Li^+) с заданной величиной столкновительной потери энергии. Исследовались столкновительные вращательные переходы молекул H_2 , CO_2 ⁶⁸ и колебательные — молекул N_2 , O_2 , CO и др. ⁶⁹.

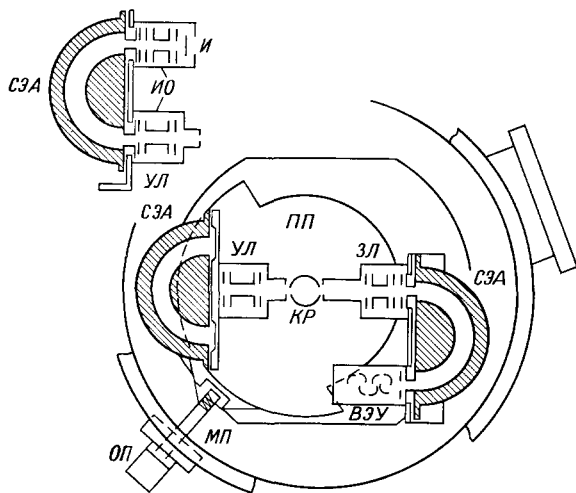
На установке, показанной на рис. 3, использование сферических электростатических анализаторов энергии позволило добиться рекордного эффективного разрешения. Для обеспечения хорошего разрешения необходимо не только располагать высококачественным анализатором рассеянных частиц, но также обеспечить высокую монокинетичность рассеиваемого пучка. Для решения этих двух задач использовались идентичные сферические электростатические анализаторы в каналах падающего пучка и пучка, прошедшего через мишень (рис. 3).

Таким образом, для пучков с энергией $E \leq 200$ эВ достигнуто разрешение не хуже 10 мэВ. Для получения столь высокого разрешения (относительное энергетическое разрешение селектора для энергии $E = 3$ эВ составляло $\Delta E/E = 1/300$) применялось предварительное торможение (рис. 3) анализируемого пучка до 3 эВ в электростатической замедляющей линзе. Полученное разрешение позволило уверенно фиксировать потери на столкновительное возбуждение и дезактивацию молекулярных степеней свободы — например, измерить сечения Q^+ выделенных переходов ($j \rightarrow j \pm 2$ молекулярного водорода).

В других работах, где также использовался энергетический анализ ионов и нейтральных частиц пучка 70 , 71 , разрешение было существенно

Рис. 3. Схема установки для измерений интегральных сечений $Q^+(E)$ столкновительных молекулярных переходов на основе энергоанализа пучка ионов Li^+ , пропускаемых через камеру столкновений ⁶⁷.

В левом верхнем углу показан источник ионов с селектором-монокроматором (повернут на 90° относительно общего вида). СЭА — электростатический сферический анализатор. ВЭУ — вторичный электронный умножитель для детектирования пучка, УЛ — ускоряющая и замедляющая линзы типа Линдхольма, КР — камера рассеяния, ПП — поворотная платформа для юстировки, МП — механический привод, ОП — откачной патрубок, И — источник ионов, ИО — ионная оптика



хуже и для пучков с $E \sim 1$ кэВ регистрировались лишь потери, связанные с колебательными переходами в молекуле N_2 и электронными переходами.

Оценивая перспективы использования метода интегральных сечений, можно сказать, что его использование заманчиво для измерений сечений переходов с фиксированным изменением квантовых состояний молекул Q^+ , как это делается в работах ⁶⁷, ⁷². Применение метода интегральных сечений к исследованию короткодействующих межатомных сил представляется неоправданным, поскольку измерения показали слабую, особенно в случае молекулярных систем, чувствительность экспериментальной зависимости $Q^-(E)$ к реальному профилю потенциала. Последнее утверждение иллюстрируется рис. 4, на котором сравниваются результаты измерений и расчетов интегрального сечения $Q^-(E)$ и углового распределения потока рассеянных частиц $I(\alpha)$ для случая системы $\text{N}_2 - \text{N}_2$ ⁷³. Как видно из рис. 4, аддитивный потенциал экспоненциального типа, обеспечивающий хорошее описание измерений $Q^-(E)$, совершенно не способен воспроизвести картину дифференциального углового рассеяния. Этот пример, не являющийся исключением, заметно обесценивает метод интегральных сечений $Q^-(E)$ даже при достигнутом уровне точности измерений (1—3%). Тем не менее для систем, включающих ионы и атомы благородных газов, подобные измерения продолжаются ⁷⁴. Ограничения метода интегральных сечений удастся преодолеть при переходе к исследованию дифференциальных сечений на основе измерений углового распределения потока рассеянных частиц $I(\alpha)$, перехватываемых сканирующим в интервале углов $\alpha = 10^{-3} - 10^{-1}$ рад детектором. В реальных измерениях детектор в угловом положении α будет собирать частицы, рассеянные в некотором интервале углов θ .

На рис. 5 представлена принципиальная схема установки для проведения дифференциальных угловых измерений. Связь измеряемого потока рассеянных частиц с сечением дается простым соотношением:

$$I(\alpha) = \mathcal{R} \int_{\langle \theta \rangle} \int_{\langle \Omega \rangle} \sigma_{\Omega}(\theta) f_{\alpha}(\theta) \sin \theta d\theta d\Omega, \quad (3'')$$

здесь \mathcal{R} — экспериментальная константа, $f_{\alpha}(\theta)$ — аппаратная функция для детектора в угловом положении α , характеризующая эффективность сбора частиц, рассеянных на угол θ .

Интегрирование по Ω соответствует усреднению в процессе измерения сечений по пространственным ориентациям неориентированных молекул. Ширина $\langle \theta \rangle$ аппаратной функции, имеющей колоколообразную форму⁷⁵, составляет для разных установок величину в несколько мрад и выше. Эта ширина, и соответственно степень усреднения сечений в выражении (3''), обусловлена чисто геометрическими факторами (ширина пучка, величина апертуры детектора). Сегодня главные надежды на улучшение углового разрешения в этих измерениях связываются с использованием координаточувствительных детекторов на основе микроканальных пластин⁷⁶, что позволяет отказаться от сканирования и, обеспечивая сбор всех рассеиваемых частиц, резко ускорить измерения. При этом может быть достигнуто угловое разрешение до 10^{-4} рад. Подробные описания различных систем координаточувствительных детекторов можно найти в^{77, 78}, и ниже будут представлены некоторые результаты измерений, иллюстрирующие реальную возможность разрешения с их помощью дифракционной структуры дифференциального сечения

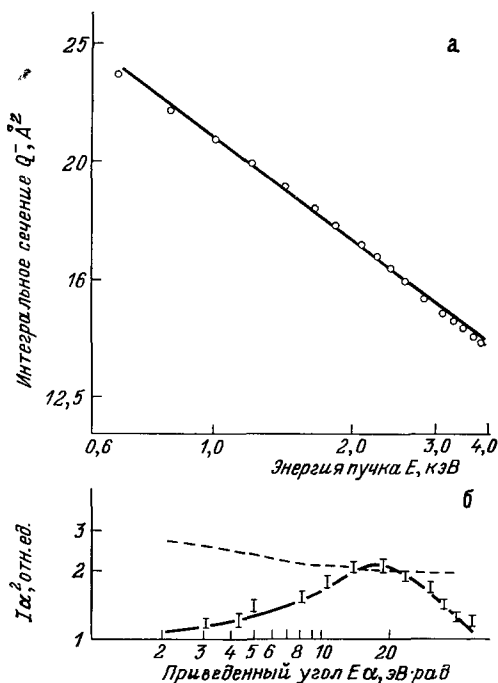


Рис. 4. Результаты изучения рассеяния в системе N_2-N_2 .

а — Результаты измерений интегральных сечений $Q^2(E)$ — сплошная линия (кружками показана зависимость, вычисленная по аддитивному потенциалу, дающему наилучшее описание измерений; диаметр кружка — 1%); б — результаты измерений дифференциального рассеяния (сплошная кривая; штриховой линией показана зависимость, вычисленная с потенциалом, давшим согласие для интегральных сечений; отчетливо видна более высокая чувствительность дифференциальных измерений к особенностям поведения потенциала)

рассеяния. Схема одной из первых установок для изучения ВЭР в дифракционной области обсуждалась в⁷⁹; в последнее время появился ряд сообщений⁸⁰⁻⁸² об использовании координаточувствительных детекторов для изучения ВЭР.

Естественным направлением развития техники ВЭР является попытка проведения измерения двойных (по углу и энергии) дифференциальных сечений. Здесь в случае нейтральных пучков может использоваться техника времяпролетного анализа энергетических потерь ΔE частиц рассеиваемого пучка, тогда как для ионов — электростатические анализаторы^{83, 84}.

По-видимому, наилучшей по возможностям из описанных^{83, 84, 85}, следует признать установку, схематически показанную на рис. 6. Здесь для монокинетизации первичного ионного пучка, вытягиваемого из разрядного источника, применен сферический электростатический селектор. Номинальная энергия пропускания селектора 20 эВ и соответственно используется предва-

рительное торможение и последующее ускорение селективированных ионов. Достижимый при этом разброс энергий не превышает 80 мэВ. Энергетический анализ продуктов столкновения проводится с помощью 127°-электростатического анализатора. Объявленный в ⁸⁴ рабочий диапазон анализируемых энергий 50—1000 эВ; однако ухудшение разрешения при энергиях, превышающих 200 эВ, сильно смазывает структуру спектра потерь, обусловленную

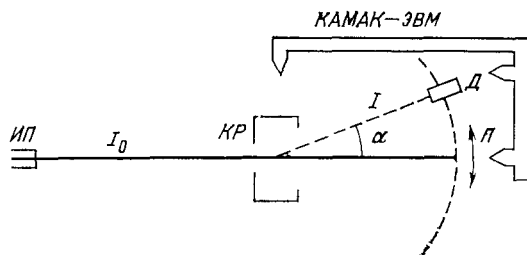


Рис. 5. Принципиальная схема установки для измерений полных интегральных и дифференциальных сечений рассеяния на малые углы.

Измеряемые неподвижным детектором рассеянные потоки ΔI_{\pm} и поток рассеянных частиц $I(\alpha)$, регистрируемый сканирующим детектором в угловом положении α , связаны с сечениями соотношениями (3), (3'), (3''). ИП — источник быстрого нейтрального пучка, КР — камера рассеяния, Д — детектор, П — привод системы сканирования детектора относительно оси пучка. Основные узлы установки находятся под контролем и управлением ЭВМ. Стыковка ЭВМ с установкой выполняется через модули системы КАМАК; ЭВМ выполняет также и первичную обработку данных ^{76, 122}

колебательными переходами. Поэтому основные проводимые измерения связаны с потерями не на молекулярные, а на электронные переходы, в случае которых разрешение $\Delta E \sim 1$ эВ позволяет уверенно выделять эффекты перехода в возбужденные электронные состояния.

Надо отметить, что техника угловых измерений потерь находится на начальной стадии развития, и уверенно разрешаются лишь потери, связанные с электронным возбуждением партнеров ($\Delta E \geq 1$ эВ). Трудность проведения измерений двойных (по углу и энергии) дифференциальных сечений

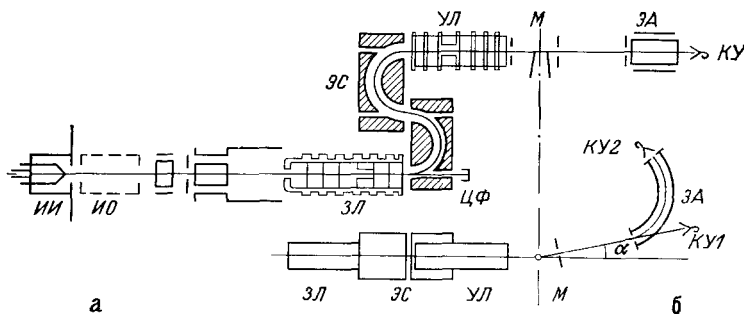


Рис. 6. Схема установки для измерения двойных дифференциальных сечений рассеяния ⁸⁴.

а — ИИ — ионный источник, ИО — ионно-оптическая схема формирования и селекции пучка по массам, ЗЛ, УЛ — замедляющая и ускоряющая электростатические линзы, ЭС — электростатический селектор энергий исходного пучка, АА — анализатор энергий рассеянного пучка, М — мишень, КУ — каналный умножитель для детектирования частиц, ЦФ — цилиндр Фарадея; б — повернутый на 90° относительно рис. а узел детектирования (КУ1 детектирует нейтральные продукты столкновений, КУ2 — ионные продукты)

обусловлена тем, что при сохранении достаточного уровня сигнала необходимо обеспечивать высокое разрешение по обоим анализируемым параметрам — углу и энергии. Так, для пучка с энергией 1 кэВ регистрация колебательной структуры спектра потерь требует разрешения $\Delta E/E$ на уровне 10^{-4} , что недоступно для сегодняшней времяпролетной техники и достижимо лишь для самых лучших анализаторов электростатического типа в случае ионов.

Именно непреодоленные пока трудности достижения необходимого разрешения отчасти объясняют появление цикла исследований квазиупругого

рассеяния. Они основаны на измерении угловых зависимостей спектров суммарных (на упругое рассеяние и молекулярное возбуждение) потерь энергии быстрых частиц^{86, 87}.

Проведенное обсуждение экспериментальных подходов и результаты теоретического анализа⁸⁸ указывают на то, что дальнейший существенный прогресс изучения короткодействующих сил может быть связан с реализацией измерений дифференциальных сечений переходов между выделенными уровнями. В тепловой области эксперименты Бергмана и сотр.⁸⁹ с использованием лазерной флуоресценции показали возможность проведения и высокую чувствительность подобных измерений. Измерения дифференциальных сечений вращательных переходов основаны на использовании лазерной накачки населенности — опустошении выбранного уровня — для молекул в падающем пучке и последующем детектировании вынужденной флуоресценции с того же уровня, заселение которого вызвано столкновениями с рассеянием на данный угол (метод двойного резонанса). При этом удавалось регистрировать сигнал, создаваемый несколькими сотнями молекул Na_2 (соответствующая плотность в потоке рассеянных частиц $n \sim 5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-3}$). Близкие результаты по чувствительности детектирования ($n \sim 10^3 - 10^4 \text{ см}^{-3}$) получены и для NO. Принимая во внимание плотности, реализуемые в экспериментах

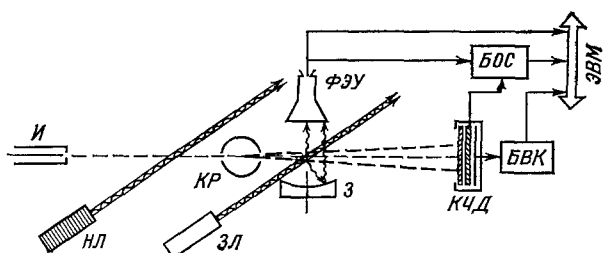


Рис. 7. Схема возможного лазерного эксперимента с измерением дифференциального сечения переходов между выделенными колебательно-вращательными состояниями.

И — источник быстрого пучка, КР — камера рассеяния, ЗЛ, НЛ — зондирующий и накачивающий лазеры, З — зеркало для сбора фотонов флуоресценции, ФЭУ — фотоумножитель, КЧД — координатно-чувствительный детектор, БВК — блок вычисления координат, БОС — блок отбора совпадающих фотонов — быстрая частица, ЭВМ — управляющая микроЭВМ

с пучками высоких энергий, есть основания рассчитывать на успех постановки аналогичных измерений и для ВЭР. Первой практической попыткой использования метода индуцированной флуоресценции в ВЭР являются эксперименты⁹⁰ по определению вращательно-колебательной заселенности как в пучке, так и в продуктах резонансной перезарядки N_2^+ . Использовался пучок ионов N_2^+ с энергией 800 эВ, коллинеарный световому пучку перестраиваемого (импульсного) лазера. Важным методическим достижением явилась надежная регистрация сигнала флуоресценции при отношении потоков первичных возбуждающих фотонов и вторичных фотонов флуоресценции, равному 10^{16} . Реализованное в этих условиях отношение сигнал/шум позволяет оптимистически оценивать перспективу дальнейших попыток, хотя ясно, что времена накопления сигнала в подобных экспериментах с неизбежностью будут большими. Для применения метода лазерной флуоресценции необходимо выполнение следующих условий: молекула должна иметь возбужденные термы, на которые она может быть переведена с помощью излучения доступных перестраиваемых лазеров; время жизни возбужденного состояния должно быть достаточно коротким для удобства локализации точки высвечивания; наконец, спектроскопическая информация о флуоресцирующей молекуле должна быть достаточной для уверенной характеристики переходов. Этим условиям отвечают, например, молекулы Na_2 , NO и отчасти SO_2 , являющиеся потенциальными объектами в будущих экспериментах. На рис. 7 представлена принципиальная схема возможной установки для проведения измере-

ний сечений $vj \rightarrow v'j'$ переходов, сопровождающих ВЭР; здесь I — источник монокинетического быстрого пучка молекул, пропускаемого через камеру рассеяния KP ; HL — накачивающий лазер, обеспечивающий опустошение выбранного для измерений колебательно-вращательного уровня, $3L$ — зондирующий лазер для определения вызванного столкновениями изменения заселенности уровня накачки; Z — зеркало для сбора фотонов вызванной $3L$ флуоресценции, регистрируемых $ФЭУ$ — фотоумножителем; $KЧД$ — координатно-чувствительный детектор, работающий в режиме совпадений частица — фотон флуоресценции. Используя блок отбора таких совпадений ($БОС$), можно реализовать измерение сечений, отвечающих переходам на уровень накачки, т. е. провести измерение $\sigma(\Delta v, \Delta j, \theta)$ в условиях ВЭР.

Применение метода двойного резонанса в эксперименте по ВЭР представляется заманчивым. Однако в рассмотренном варианте облучения быстрого пучка из-за низких плотностей и возможной высокой вращательной температуры молекул пучка сигнал флуоресценции может оказаться крайне низким. Более обнадеживающим может оказаться вариант с заменой стационарной мишени на мишень в виде второго пересекающего пучка. Пучок молекул мишени может облучаться накачивающим и зондирующим лазерами, а фотоны вынужденной флуоресценции регистрируются в совпадениях с приходом в координаточувствительный детектор рассеянных быстрых частиц.

Сканирование лазером в полосе поглощения исследуемых молекул позволит получать информацию о переходах между различными уровнями — это предельно информативный эксперимент и он является желательной перспективой.

Таким образом, в арсенале новых экспериментальных средств изучения ВЭР имеются методы дифференциального, в частности, в дифракционной области, рассеяния, измерения спектра энергетических потерь и, наконец, в перспективе постановка эксперимента с использованием лазерной флуоресценции.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ АНИЗОТРОПНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

а) Проблема аналитического описания анизотропных поверхностей потенциальной энергии

В случае изотропного рассеяния потенциал типа Леннарда — Джонса уже позволял качественно исследовать практически все особенности рассеяния. Для анизотропного взаимодействия пока не имеется достаточно универсальной и сколько-нибудь обоснованной формы потенциала, и используются либо простейшие модели, либо аналитические аппроксимации неэмпирических расчетов энергий. Однако найти такие аналитические аппроксимации для области отталкивания в ряде случаев затруднительно. Так, в ¹⁴ попытка аналитического описания энергий взаимодействия, вычисленных для 1052 относительных положений молекул H_2 и CO_2 оказалась безуспешной; в работе ¹⁶ не удалось подобрать аналитического представления для анизотропного потенциала взаимодействия системы $N_2 - N_2$.

При анализе взаимодействия молекул используются два типа систем координат: пространственная система координат и система, связанная с молекулой (см. ⁹¹). В неэмпирических расчетах энергий взаимодействия, выполняемых всегда для дискретного набора конфигураций, более компактным оказывается использование системы, связанной с молекулой, динамические расчеты удобнее вести в пространственной системе координат.

Для ППЭ взаимодействия атома с линейной молекулой наиболее распространено представление в молекулярной системе координат с разложением

угловой зависимости по полиномам Лежандра:

$$V(R, r, \gamma) = \sum_{l=0}^L V_l(R, r) P_l(\cos \gamma), \quad \cos \gamma = \hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{r}}, \quad (4)$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор межъядерного расстояния в молекуле. При этом часто ограничиваются моделью колеблющегося ротатора, в которой разложение $V_l(R, r)$ по $q = r - r_e$ обрывают на членах второго порядка (r_e — равновесное межъядерное расстояние).

Наиболее детальный анализ зависимости ППЭ от внутренних координат приведен для случая $\text{Li}^+ - \text{N}_2$ в недавней работе ⁵². В ней предложена аналитическая аппроксимация совокупности рассчитанных в ⁵¹ энергий взаимодействия системы $\text{Li}^+ - \text{N}_2$, включающая учет зависимости $V_l(R, r)$ от внутренней координаты q .

При анализе эффектов, связанных со столкновительными колебательными переходами, иногда ограничиваются членами с $l = 0$. Такое приближение называют моделью «дышащей» или «пульсирующей» сферы. Выявлению количественной зависимости ППЭ от внутренней координаты q уделялось недостаточно внимания (это видно из приведенной выше таблицы). В то же время обсуждаемый далее эффект колебательной радуги определяется, согласно нашим представлениям, именно этой зависимостью ⁹².

Описание ППЭ в случае взаимодействия сложных молекул весьма громоздко и может быть проиллюстрировано на примере двух линейных молекул, характеризующихся ориентациями $\Omega_{1,2} \{\chi_{1,2}, \phi_{1,2}\}$ в пространственной системе координат.

Потенциальная функция $V(R, \Omega_1, \Omega_2)$ может быть разложена ⁹³ в ряд по ортогональным полиномам в пространстве $\Omega_1\Omega_2$ и для линейных молекул этот ряд обычно берется в виде произведений сферических функций $Y_{lm}(\Omega_1), Y_{l'm}(\Omega_2)$.

Таким образом,

$$V(R, \Omega_1, \Omega_2) = \sum_{l, l', m} V_{ll'm}(R) Y_{lm}(\Omega_1) Y_{l', -m}(\Omega_2). \quad (5)$$

Коэффициенты $V_{ll'm}(R)$ для функции $V(R, \Omega_1, \Omega_2)$ вычисляются по выражению

$$V_{ll'm}(R) = \int \int V(R, \Omega_1, \Omega_2) Y_{lm}^*(\Omega_1) Y_{l', -m}^*(\Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2. \quad (6)$$

Такое разложение представляет практический интерес только в том случае, когда можно ограничиться младшими членами ряда.

В простейшем приближении энергия взаимодействия двух молекул может быть представлена в виде суммы вкладов от парных межатомных взаимодействий — это тип эмпирической поверхности, соответствующий модели аддитивного взаимодействия. Аддитивная модель весьма широко используется для описания взаимодействия многоатомных систем. Считается, что с каждым из атомов системы может быть связан силовой центр (не обязательно совмещенный с атомом), и энергия взаимодействия, например, для системы двухатомных молекул $\text{AB} - \text{CD}$ записывается в виде

$$V(R, r_{\text{AB}}, r_{\text{CD}}, \Omega) = \sum_{i,j} V(R_{ij}); \quad (7)$$

здесь R — расстояние между центрами тяжести молекул; Ω — набор угловых переменных, описывающих относительную ориентацию молекул; $r_{\text{AB}}, r_{\text{CD}}$ — межъядерные расстояния в молекулах; R_{ij} — расстояние между силовыми центрами различных молекул. Для отталкивательного взаимодействия обычно $V(R)$ аппроксимируют степенным ⁵⁸ или экспоненциальным ⁵⁹ законом, а значения параметров подбирают на основе проведения вычислений какой-либо измеряемой величины (например, интегрального

сечения $Q^-(E)$, зависящего от потенциала). Относительная простота и привлекательность использования аддитивной модели для расчета картины рассеяния связана с исключением явной угловой зависимости из ППЭ, необходимо лишь постулировать положения силовых центров во взаимодействующих молекулах.

Эмпирическая природа аддитивной модели практически исключает возможность ее экспериментальной проверки. Но в тех случаях, когда имеются независимые надежные расчеты энергий взаимодействия для различных конфигураций, можно провести сравнение их с предсказаниями аддитивной модели. Такая проверка в случае системы $H_2 - H_2$ проделана в работе ⁹⁴, где было обнаружено, что для величины отношения энергий различных конфигураций аддитивная модель дает неправильное значение: по сравнению с расчетами она сильно завышает отношение энергий (5 вместо 2) линейной и Т-образной конфигураций в случае совмещения силовых центров с атомами H. Если расстояние между силовыми центрами r считать дополнительным параметром модели, то, уменьшая его относительно равновесного r_e , можно уменьшить указанное разногласие.

Еще одно «улучшение» аддитивной модели связано с попыткой ²³ ввести в выражение (7) дополнительно неаддитивный вклад, который зависит только от R . В недавней работе ²³, посвященной неэмпирическому расчету ППЭ системы $He - H_2$ в области расстояний сближения $R \sim r_e$, приведены качественные аргументы в пользу упомянутой модификации аддитивной модели. Убедительность этих аргументов, однако, сильно ослаблена тем фактом, что использование предложенной в ²³ модифицированной ППЭ не позволяет описать картину дифференциального рассеяния, изучавшегося в ⁹⁵.

б) Теоретические модели атомно-молекулярного высокоэнергетического рассеяния

Прямое квантовомеханическое решение задачи рассеяния в ряде случаев затруднено уже для атом-атомных систем. В случае же рассеяния с участием молекул альтернативы приближенному описанию в настоящее время просто не существует. Рассмотрим приближения, обсуждаемые в связи с описанием ВЭР.

1) Классическое приближение — наиболее доступный способ анализа, применимый для описания рассеяния на углы, большие определяющего границу зоны дифракционного рассеяния, и при описании многоквантовых энергетических потерь молекулы, вызванных столкновением. В этом приближении на первом этапе рассчитываются траектории ⁵⁹, отвечающие фиксированным начальным состояниям молекулы. Затем по ним находится дифференциальное сечение и проводится его осреднение по множеству начальных состояний (обычно методом Монте-Карло). Это трудоемкие расчеты, и в случае ВЭР обычно используют дополнительные упрощения. Первое из них — приближение прямолинейности траекторий; второе — приближение заморозенности ориентации и межъядерного расстояния молекулы в процессе столкновения.

Основной результат численного анализа ⁹⁶ влияния анизотропии ППЭ в рамках классического приближения — слабая чувствительность усредненного по пространственным ориентациям молекулы дифференциального сечения (ДС) к анизотропии.

2) Приближение внезапных возмущений — наиболее популярное квантовомеханическое приближение при описании ВЭР ⁹⁷. В этом приближении предполагается, что молекула с нестационарным начальным состоянием, отвечающим жестко ориентированной в пространстве

гантели, рассеивается упруго. Считается, что время распада этого состояния превышает время столкновения. Пусть $f(\mathbf{r}, \mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}')$ — амплитуда такого упругого рассеяния на анизотропном потенциале, \mathbf{r} — вектор межъядерного расстояния молекулы; \mathbf{k}, \mathbf{k}' — начальный и конечный ($|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$) волновые векторы. Тогда сечение перехода между стационарными состояниями с заданными квантовыми числами $vjm \rightarrow v'j'm'$ выражается формулой

$$\sigma_{vjm \rightarrow v'j'm'}(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') = \left| \int \psi_{vjm}^*(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}, \mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') \psi_{v'j'm'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2. \quad (8)$$

В этом приближении усредненное по конечным состояниям ДС $\sigma_{vjm}(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}')$ имеет вид

$$\sigma_{vjm}(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') = \sum_{v'j'm'} \sigma_{vjm \rightarrow v'j'm'}(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') = \left| \int |\psi_v(r)|^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') d\mathbf{r} \right|^2, \quad (9)$$

где $\psi_v(r)$ — волновая функция v -го колебательного состояния (в приближении колеблющегося ротатора) не зависит от начального вращательного состояния jm и изменения r в процессе столкновения. Имеется также независимость отношения полных сечений вращательных переходов $\xi_{jj'}^{\Delta j}$ от энергии:

$$\xi_{jj'}^{\Delta j} = \frac{Q^+(E, j \rightarrow j + \Delta j)}{Q^+(E, j' \rightarrow j' + \Delta j)} = \text{const.} \quad (10)$$

С математической точки зрения использование приближения внезапных возмущений в исходной формулировке сводится к вычислению многомерных интегралов от осциллирующих функций — задача, требующая слишком больших затрат даже для современных ЭВМ. Поэтому на практике в тепловом диапазоне энергий реализуется так называемое «приближение внезапных возмущений бесконечного порядка», в котором угол между вектором атом — молекула \mathbf{R} и осью молекулы \mathbf{g} полагается фиксированным в процессе столкновения: $f(\mathbf{r}, \mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}')$ в этом случае рассчитывается на изотропном потенциале, параметрически зависящем от угла.

В настоящее время имеются аргументы против использования приближения внезапных возмущений для описания ВЭР.

3) К в а з и к л а с с и ч е с к и е п р и б л и ж е н и я. Потребности учета квантовых эффектов при анализе неупругих вращательно-колебательных переходов между нижними квантовыми состояниями привели к разработке разнообразных полуклассических приближений. Наиболее последовательным среди них, по-видимому, является квазиклассическая теория рассеяния с использованием переменных угол-действие⁹⁹. В этом подходе учитывается внутримолекулярное движение в процессе столкновения и, в принципе, могут быть учтены как сильные возмущения внутримолекулярных движений на траектории, так и их влияние на динамику. Однако практическое применение теории до сих пор предполагало введение ряда упрощений, одно из которых — независимость динамической картины рассеяния от возмущения внутримолекулярных движений налетающей частицей. Такое же ограничение свойственно и нестационарным теориям¹⁰⁰, в которых динамическая картина движения рассчитывается классически и независимо от внутримолекулярных движений, а затем проводятся точные квантовые расчеты эволюции внутримолекулярных состояний на найденной классической траектории. Предпринимаются попытки ввести в такие модели обратное воздействие внутримолекулярных движений на динамику рассеяния¹⁰¹.

4) П р и б л и ж е н и е и с к а ж е н н ы х в о л н. Измерения (см. например, ⁶⁷, ¹⁰³) показывают, что для достаточно малых углов дифференциальные сечения упругого рассеяния существенно превышают дифференциальные сечения неупругих переходов. Это позволяет (по крайней мере,

при качественном анализе) использовать приближение искаженных волн, в котором вероятность изменения начального состояния молекулы $n \{v, j, m\}$ в процессе столкновения предполагается малой. Тогда на первом этапе решается задача упругого рассеяния на потенциале

$$V_{nn}(\mathbf{R}) = \langle \psi_n(\mathbf{r}) | V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) | \psi_n(\mathbf{r}) \rangle \quad (11)$$

и находится волновая функция упругого канала $\kappa_n(R)$, а амплитуда рассеяния неупругих переходов определяется интегралом

$$f_{n \rightarrow n'}(\mathbf{k}_n \rightarrow \mathbf{k}'_n) = -\frac{\mu}{2\pi} \int e^{-i\mathbf{k}'_n \cdot \mathbf{R}} V_{nn'}(\mathbf{R}) \kappa_n(\mathbf{R}) d\mathbf{R}, \quad (12)$$

где $\mathbf{k}_n, \mathbf{k}'_n$ — волновые векторы начального и конечного каналов, а $V_{nn'}(\mathbf{R})$ — матричные элементы переходов между состояниями n и n' . Методическое затруднение приближения искаженных волн связано с выбором начального состояния, так как упругий канал включает в себя состояния с различными проекциями m на ось квантования. В ⁹⁶ предложено в качестве n выбирать состояния vjm с осью квантования, совпадающей с направлением волнового вектора частицы до столкновения. В этом случае вся задача нахождения амплитуд переходов сводится к вычислению одномерных интегралов. Сечение деполаризации (изменения m) для рассеяния на достаточно малые углы в рамках данной модели будет малым.

Отметим, что в рассмотренном варианте приближения искаженных волн независимость $\xi_{jj'}^{\Delta j}$ от E имеется только в пределе $E \rightarrow \infty$. Для понимания чувствительности дифференциальных сечений переходов к форме ППЭ важным является анализ матричных элементов $V_{nn'}(\mathbf{R})$, которые определяют, какие составляющие ППЭ дают существенный вклад в рассматриваемое сечение $\sigma_{n \rightarrow n'}(\mathbf{k}_n \rightarrow \mathbf{k}'_n)$. Результаты этого анализа, применительно к модели колеблющегося ротатора, следующие. В выбранном базисе матричные элементы симметричны относительно вращения вокруг волнового вектора \mathbf{k}_n : $V_{nn}(\mathbf{R}) = V_{nn}(R, \mathbf{R}\mathbf{k}_n)$. В квазиклассическом приближении для дифференциального сечения упругого рассеяния следует аналог известной формулы Мольера. Сечения вращательных переходов описываются выражением

$$\begin{aligned} \sigma_{v'j'm \rightarrow vjm}(\theta_{ц.м}) = \\ = \left| 2\mu \int_0^\infty J_{|M|}(\theta_{ц.м}kb) b \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\sum_{l=0}^L \lambda_l P_l^{|M|} \left(\frac{z}{\sqrt{z^2+b^2}} \right) V_l^*(\sqrt{z^2+b^2}) \times \right. \right. \right. \\ \left. \left. \times \exp \left(i\Delta kz - \frac{i\mu}{k} \int_{-\infty}^z V_{vj'm \rightarrow vjm} dz' \right) \right] dz \right\} db \right|^2, \quad (13) \end{aligned}$$

где $M = m - m'$, $\Delta k \approx k(B/2E_{ц.м})(j' - j)(1 + j + j')$, λ_l — коэффициенты при разложении $V_{nn'}$ по полиномам Лежандра, μ — приведенная масса молекулы, b — прицельное расстояние, z — координата поступательного движения атома, B — вращательная постоянная. Индексом ц.м отмечены величины в системе центра масс. Для большинства молекул B мало ($\sim 10^{-4}$ эВ) и набег фазы Δkz на длине порядка эффективного радиуса действия потенциала мал. Эта величина не мала лишь для водородоподобных молекул в высоко-возбужденных состояниях (отметим, что величина Δkz для колебательных переходов уже не мала и ее необходимо учитывать). Поэтому в большинстве случаев для вращательных переходов можно считать $\Delta k \approx 0$. Тогда при $j, j' \gg L$ коэффициенты λ_l в формуле (13) зависят только от параметра $\eta = m/(j + 0,5)$ и изменения квантовых чисел Δj и Δm . В этом случае

$$\sigma_{vj'm \rightarrow v'j'm'}(\theta_{ц.м}) = \sigma_{\eta}^{\Delta j, \Delta m}(\theta_{ц.м}). \quad (14)$$

Отметим также, что наличие правила отбора $|\Delta m| < l$ и множителя $J_{\Delta m}(kb\theta_{ц.м})$ в (13), приводит к относительной малости изменения m в процес-

се соударения, так как для $\Delta m \neq 0$ $J_{\Delta m}(x) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow 0$, что соответствует случаю рассеяния на малые углы.

Отсюда следует, что для переходов $v00 \rightarrow vjm$ у основной части рассеянных частиц $m = 0$, т. е. рассеянный поток будет поляризован.

Из сказанного следует, что в области, где применимо приближение искаженных волн, дифференциальные сечения вращательных переходов являются наиболее удобным источником информации об анизотропии ППЭ, поскольку рассеяние с изменением j на Δj определяется исключительно эффективным потенциалом (получаемым из данных упругого рассеяния) V_{nn} и l -й ($l = \Delta j$) составляющей разложения ППЭ по полиномам Лежандра. Попытки извлечения информации об анизотропии ППЭ только из данных упругого рассеяния, как показали численные расчеты, не приводят к успеху даже в случае сильной анизотропии⁹⁶.

Переходы с изменением колебательного числа v вносят то отличие, что в приближении колеблющегося ротатора анизотропные компоненты разложения ППЭ по $(r - r_e)^p$ определяются вращательно-колебательными переходами с $|\Delta v| = p$.

Подводя итог, можно отметить, что развитые в настоящее время приближения позволяют качественно интерпретировать весь спектр наблюдаемых при ВЭ рассеянии явлений. В то же время дать количественную оценку их точности затруднительно и это выдвигает задачу разработки прямых численных методов решения многоканальной задачи квантового рассеяния в рассматриваемом диапазоне энергий столкновения.

4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ

а) Изучение упругого и молекулярно-неупругого рассеяний

В настоящем разделе мы рассмотрим наиболее важные экспериментальные результаты исследований ВЭР в диапазоне приведенных углов, показанных на рис. 2. Поскольку в этом

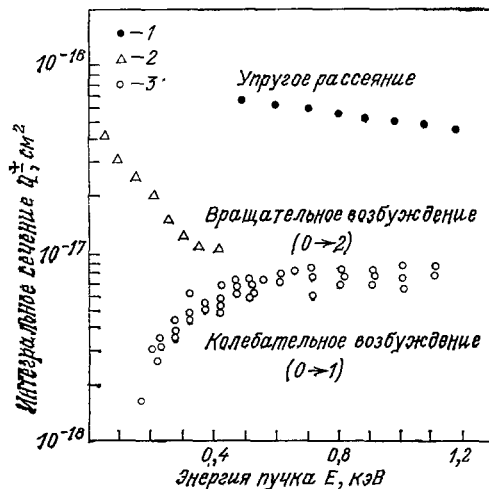


Рис. 8. Результаты измерений интегральных сечений упругого рассеяния $Q^-(E)$ ¹⁰² (1) и молекулярных переходов (вращения — 2⁶⁷, колебаний — 3⁶⁸) в системе $\text{Li}^+ - \text{H}_2$

диапазоне возможны, главным образом, упругое и молекулярно-неупругое рассеяние, то интересно сопоставить результаты измерений сечений этих процессов.

Измерения интегральных сечений упругого рассеяния $Q^-(E)$ и сечений молекулярных переходов $Q^+(E)$ проводились в работах^{67, 68, 102}, и на рис. 8 представлены типичные результаты измерений для системы $\text{Li}^+ - \text{H}_2$.

Первое заключение, которое можно сделать из данных рис. 8 — различие величин сечений позволяет пренебречь взаимным влиянием каналов вращательного и колебательного возбуждения (экспериментальное подтверждение этого для $\text{He}^+ - \text{N}_2$ см. в⁸⁴) и влиянием их на упругий канал. Эта специфическая особенность ВЭР создает основу обсуждавшегося выше упрощения теоретической трактовки

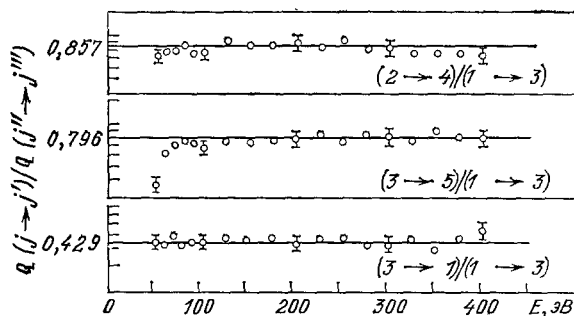
рассеяния. Более того, энергетические зависимости парциальных сечений переходов могли бы в принципе использоваться для решения обратной

задачи. Возникающие трудности здесь обусловлены пока недостаточно развитым аппаратом описания ВЭР. Проведение подобных экспериментов будет являться стимулом разработки количественной теории.

В недавней работе ⁶⁷ для столкновений $\text{Li}^+ - \text{H}_2$ в диапазоне энергии пучка 50—400 эВ были измерены парциальные полные сечения $Q^+(E)$ вращательных переходов с $\Delta j = 2$ ($\Delta j = j' - j$, для $j, j' \leq 5$). Было обнаружено, что для различных j, j' значения $\xi_{jj'}^{\Delta j}$ (10) постоянны при $E \geq 100$ эВ,

Рис. 9. Зависимость от энергии столкновения E отношений интегральных сечений Q^+ вращательного возбуждения и дезактивации, измерившихся для системы $\text{Li}^+ - \text{H}_2$ на установке, показанной на рис. 3.

Сплошные, прямые — значения, соответствующие ξ_B для различных jj'



совпадая численно с величиной для борновского предела ξ_B . В области $E < 100$ эВ наблюдается заметное отклонение от предельной борновской величины (рис. 9).

Причина такого отклонения может быть понята в рамках изложенного выше варианта приближения искаженных волн; в выбранном базисе выражение для сечения перехода (13) содержит осциллирующий множитель вида $\exp(i\Delta kz)$, где $\Delta k \approx (B\mu/k)(1 + 2j + \Delta j)$.

В пределе больших энергий $\Delta kz \rightarrow 0$, и множитель вырождается, а $\sigma_{vj m \rightarrow v' j' m'}$ ($\theta_{\text{ц.м.}}$) зависит лишь от величины $\Delta j = j - j'$, не завися от самих j и j' (борновский предел при $j, j' \gg 1$). При $|\Delta kz R_{B3}| \gg 1$, где R_{B3} — эффективный радиус действия потенциала, экспоненциальный множитель будет приводить, очевидно, к уменьшению величины отношения сечений, и можно получить оценку

$$\xi_{jj'}^{\Delta j} \approx \xi_B \frac{1 + 2j' + \Delta j}{1 + 2j + \Delta j}. \quad (15)$$

Выражение (15) для переходов $3 \rightarrow 5$ и $1 \rightarrow 3$ (см. рис. 9) дает значение $\xi_{jj'}^{\Delta j}$, согласующееся с измеренным при $E = 50$ эВ. Для $j > 3$ нарушение условия замороженности будет проявляться при больших энергиях и, например, при $j = 10$ можно ожидать появление отклонений от борновского предела даже при $E = 1000$ эВ. Аналогичные эффекты должны наблюдаться и для отношений полных сечений колебательных переходов.

Измерения интегральных сечений упругого рассеяния атом-молекулярных и молекулярных систем использовались для определения параметров модельных потенциалов степенного ⁵⁸ и экспоненциального типов ⁵⁹ (для систем, включающих молекулы, потенциал считался аддитивным). Сводку результатов можно найти в обзоре ⁶⁴. В случае ион-атомных и ион-молекулярных систем (ионы щелочей и ионы благородных газов ⁷⁴) измерения интегральных сечений ^{65, 103} проводились в широком интервале энергий, позволявшем охватить диапазон расстояний, включающих область поляризационного притяжения. В последних работах ⁶⁵ применена более гибкая процедура определения потенциала из измеренных данных, позволившая отказаться от априорных предположений о его форме. В этом случае принималась 3-параметрическая аппроксимация зависимости приведенного угла отклонения $\tau(b)$. Далее вариацией значений этих параметров минимизировалась разность измеренного и вычисленного интегральных сечений $Q^-(E)$. Затем

осуществлялось прямое обращение функции отклонения $\tau(b)$ и получался набор значений энергий взаимодействия при известных межъядерных расстояниях.

Следует отметить одно обстоятельство, связанное с эмпирической информацией об отталкивательных потенциалах для систем, включающих молекулы. В теории колебательной релаксации (см., например, ¹⁰⁴), вероятность колебательных переходов является чувствительной функцией крутизны потенциала. Поэтому уже давно делались предложения определять эту характеристику

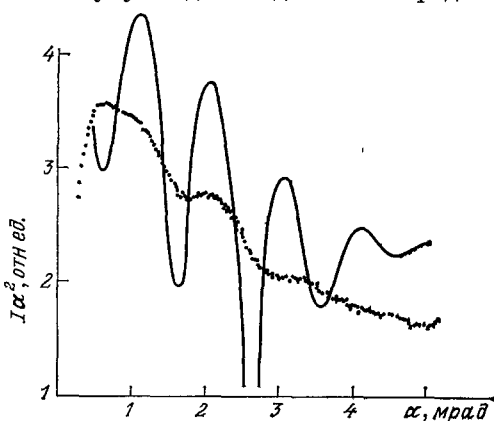


Рис. 10. Первые результаты измерений ВЭ дифракционного рассеяния в системе $\text{Li}^+ - \text{N}_2$, выполненных с использованием координатно-чувствительного детектора ⁸¹.

Точки — измерения ¹⁰⁶, сплошная линия — расчет по потенциалу работы ⁵¹

на основе использования температурной зависимости времен релаксации ¹⁰⁵. Однако оказывается, что крутизна потенциала, получаемая из релаксационных данных, плохо согласуется с результатами, извлекаемыми из данных по рассеянию. Это противоречие частично может объясняться недостатками теоретической трактовки процесса ударного возбуждения. С другой стороны, указанное расхождение может объясняться и грубостью использованных моделей ППЭ. Уточнить эти модели удастся, переходя к измерениям дифференциальных сечений упругого и молекулярного неупругого рассеяния.

Исследование дифференциального рассеяния в дифракционной

области наряду с высокой чувствительностью к тонким деталям потенциала привлекает возможностью существенно повысить информативность экспериментальных данных. В отличие от классической трактовки ВЭР, для квантового рассеяния не имеет места инвариантность картин рассеяния, измеренных при разных энергиях, при представлении их с использованием приведенных углов и сечений ($\tau = E\theta$, $\rho = \sigma\theta^2$). Таким образом, вариация энергии пучка создает дополнительную возможность получения информации о потенциале. Разрешимость структуры показали недавние исследования дифракционного рассеяния с использованием координатночувствительного детектора ¹⁰⁶. На рис. 10 представлены результаты этих измерений для системы $\text{Li}^+ - \text{N}_2$, а также расчетов, выполненных для неэмпирического потенциала работы ⁵¹. Сравнение измеренной и расчетной кривых позволяет убедиться, что даже совместное действие аппаратного смазывания (которое легко может быть уменьшено) и усреднения по ориентациям не уничтожает дифракционной структуры. Более того, сравнение позволяет увидеть сдвиг фаз осцилляций для экспериментальных и теоретических данных, который однозначно свидетельствует о необходимости уточнения теоретического потенциала. В серии специальных модельных расчетов ⁹⁶ мы убедились в значительной чувствительности дифракционной картины ВЭ рассеяния (частота, фаза, амплитуда осцилляций) к вариациям потенциала. Поэтому можно утверждать, что уровень развития экспериментальной техники и развитие адекватных вычислительных методов делают изучение дифракционного рассеяния молекулярных систем крайне перспективным.

Методом дифференциального рассеяния в последние годы выполнены обширные исследования отталкивательного взаимодействия атом-атомных и атомно-молекулярных систем (параллельно проводились независимые неэмпирические расчеты энергий взаимодействия). Однако в отличие от диапазона тепловых энергий, где достигнута точность определения эмпири-

ческих потенциалов составляет несколько процентов и имеется хорошее согласие их с неэмпирическими расчетами, в области малых и промежуточных расстояний согласие теоретических и экспериментальных данных оказывается не столь хорошим.

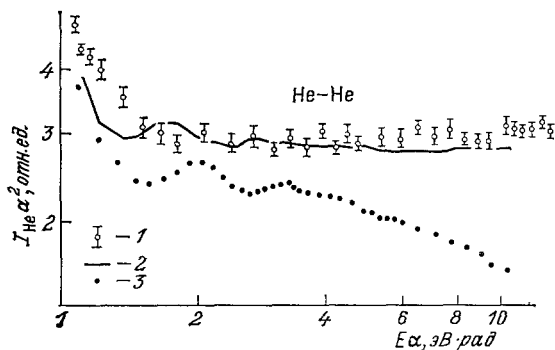


Рис. 11. Картина рассеяния в системе He — He при $E = 600$ эВ.

1 — измерения (высота штриха — стандартное отклонение), 2 — результат свертки сечения, вычисленного в квазиклассическом приближении по подобранному потенциалу взаимодействия, 3 — свертка сечения, вычисленного по теоретическому потенциалу работы ¹⁰⁴

Это утверждение иллюстрируется наряду с рис. 10 примером системы He — He (рис. 11), для которой расчеты энергий выполнены более чем в десяти работах (см. ссылки в ¹⁰⁷). На рис. 11 показана экспериментальная

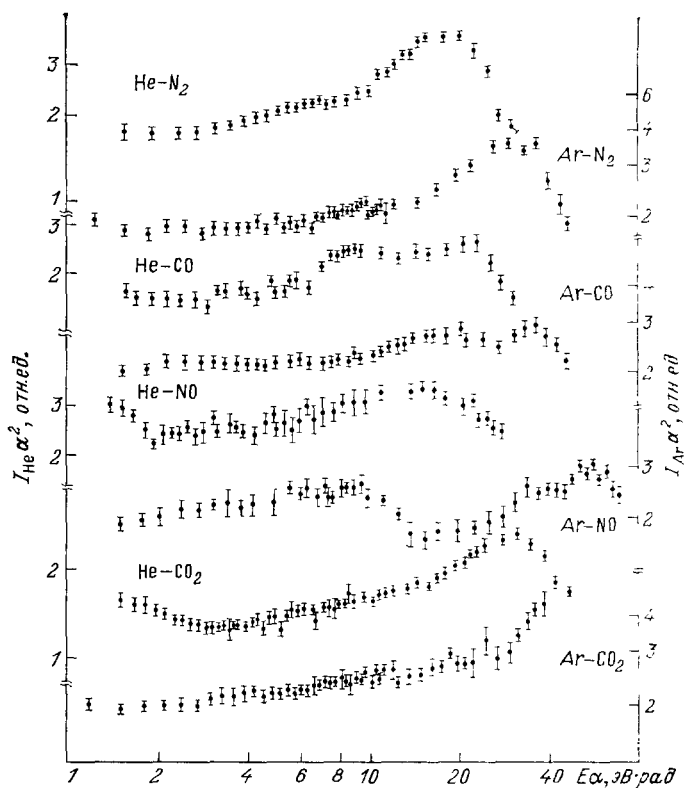


Рис. 12. Сводка результатов измерений дифференциального рассеяния атомно-молекулярных систем ¹¹².

Обращает на себя внимание появление радужной структуры, отсутствующей для атом-атомных систем (см., например, рис. 11)

угловая зависимость $I(\alpha) \alpha^2 / E \alpha$ для рассеяния пучка с $E = 600$ эВ в диапазоне приведенных углов $E \alpha$, отвечающем интервалу энергий взаимодействия 0,3—8 эВ, и рассчитанная зависимость для наиболее достоверного

теоретического потенциала ¹⁰⁸. Из сравнения видно, что даже в этом, одном из простейших для квантово-химических расчетов случаев, теоретическое предсказание картины рассеяния отклоняется от эксперимента.

Устранение этого расхождения потребовало изменения вида модельного потенциала, и эмпирическая модификация, обеспечивающая согласие, сводится к введению в борн-майеровский потенциал дополнительной квадратичной зависимости от расстояний $V(R) = A \exp(-\alpha R - \beta R^2)$ ¹⁰⁹. Необходимость подобной модификации прослеживается и для других изучавшихся атомных и атомно-молекулярных систем и является важным результатом, который должен обязательно приниматься во внимание при аналитической аппроксимации результатов теоретических расчетов энергии взаимодействия.

При переходе от атом-атомных к атомно-молекулярным системам наблюдаемая картина рассеяния еще сильнее отличается от предсказываемой на основе данных неэмпирических расчетов. Сводка типичных результатов измерений представлена на рис. 12. В этих измерениях наряду с отклонением хода зависимости от предсказаний для простого экспоненциального потенциала обнаружено появление структурного рассеяния в виде радужно-подобных выбросов в области $\alpha E \geq 15$ эВ рад. Обнаружение новой (не дифракционной) структуры в картине рассеяния имеет принципиальное значение для решения обратной задачи — восстановления многомерной ППЭ по измеренным дифференциальным сечениям.

Отметим, что расчеты картины ВЭ рассеяния, проведенные для систем $\text{He} - \text{H}_2$, $\text{H}_2 - \text{H}_2$, $\text{Ar} - \text{CO}$, $\text{He} - \text{N}_2$ и др. ¹¹⁰ с использованием ППЭ (см. таблицу), обнаружили заметные расхождения измеренных и вычисленных зависимостей. Характер расхождений заставлял искать другие (кроме неточностей радиальной зависимости теоретических ППЭ) источники обнаруженных особенностей; они обсуждаются ниже.

б) Эффект колебательной радуги в высокоэнергетическом рассеянии

В серии измерений дифференциального рассеяния атом-молекулярных систем было обнаружено наличие особенностей типа радужных выбросов (см. рис. 12), отсутствующих в аналогичных зависимостях для рассеяния атом-атомных систем. Вплоть до недавнего времени трактовка молекулярных столкновений в условиях ВЭР была основана исключительно на представлении о потенциальном рассеянии в условиях замороженности внутримолекулярных движений ($r = \text{const}$). Поэтому вначале обнаруженные особенности пытались связывать со специфическими особенностями собственно ППЭ. Поскольку как классические, так и квантовомеханические расчеты ⁹⁶ в приближении замороженности указывали на малый вклад анизотропных составляющих ППЭ в измеряемые сечения, то принималось ¹¹¹, что эффект мог быть обусловлен особенностями радиальной зависимости сферически-симметричной части полной ППЭ. Однако быстро выявилась искусственность этого предположения, и в ⁹⁶ была выдвинута гипотеза, объясняющая обнаруженные особенности. Согласно этой гипотезе эффект обусловлен сильным возмущением внутримолекулярного движения на траектории и обратным влиянием возмущения на динамику столкновения. Соответственно эффект был назван колебательной радугой при высокоэнергетическом рассеянии молекул. Термином «колебательная» подчеркивается тот факт, что происхождение эффекта связывается, главным образом, не с вращением, а с изменением внутримолекулярного расстояния r , эквивалентным колебательному движению молекулы. В рамках выдвинутой гипотезы предполагалось наличие зависимости положения максимума радужной особенности τ_R от скорости столкновения u и начального колебательного состояния молекулы v . Экспериментальная проверка выдвинутых предположений для типичной системы $\text{He} - \text{N}_2$ (рис. 13) действительно подтвердила ^{113, 114} наличие зави-

симости положения радужного пика τ_R от u ($\tau_R \sim u^{-1/2}$) и обнаружила уменьшение амплитуды пика со скоростью. В экспериментах по рассеянию системы He — N₂ при перестановке ролей He и N₂ было обнаружено изменение наблюдаемой картины рассеяния. Заселенность колебательных уровней молекул N₂, находящихся в пучке ($v \geq 1$) и мишени ($v = 0$), различны, поскольку при формировании пучка используется ионизация электронным

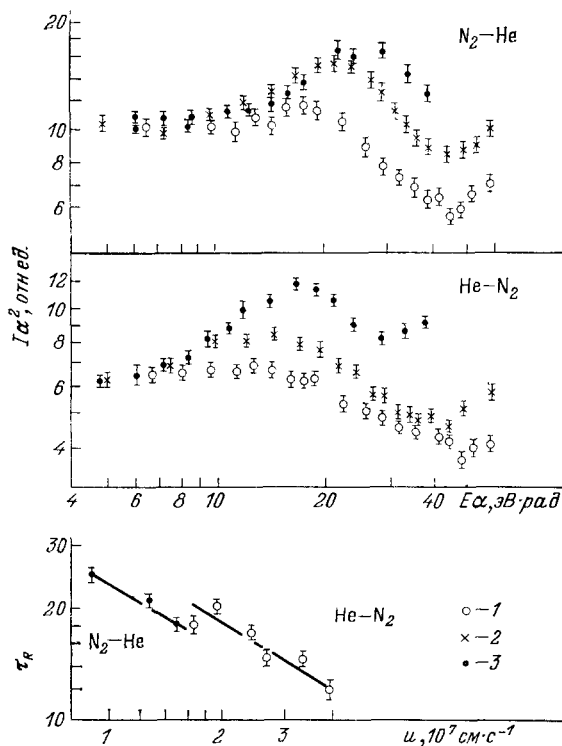


Рис. 13. Результаты измерений ¹¹⁴ дифференциального рассеяния в системе He — N₂.

Показаны зависимости приведенных потоков $I(\alpha)$ от приведенного угла $E\alpha$ для рассеяния пучка He в N₂ ($v_0 = 0$) и пучка N₂ в He ($v_0 \geq 1$). Энергии рассеиваемого пучка: 3,2 кэВ (1), 2,4 кэВ (2) и 1,2 кэВ (3). Показана также зависимость положения радужного пика $\tau_R = E\alpha_R$ (эВ·рад) от скорости столкновения u

ударом и последующая перезарядка молекулярных ионов. Именно это различие колебательного состояния v молекулы объясняет обнаруженное различие картин рассеяния (рис. 13; надо сравнить сечения рассеяния N₂—He с $E = 3200$ эВ и рассеяния He—N₂ с $E = 1200$ эВ; это соответствует примерно одной и той же скорости столкновения).

Отметим, что экспериментально обнаруженная зависимость τ_R от скорости позволяет сразу отбросить возможность объяснений эффекта специфической немонотонностью эффективного сферически симметричного потенциала или динамическим проявлением пересечения квазимолекулярных термов основного и электронно-возбужденного состояний.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных (см. рис. 13) позволяет заключить, что угловые зависимости $I(\alpha)$ по существу являются многомерными $I = I(\alpha, v, u)$. Это обстоятельство делает обоснованной постановку задачи восстановления многомерной ППЭ.

Проведем, следуя ¹¹⁵, в рамках классической механики качественный анализ эффекта колебательной радуги для системы атом-гомоядерная двухатомная молекула. Взаимодействие будем описывать моделью «дышащей» сферы $V(R, r) = \langle V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle$, в которой исходная поверхность усредняется по пространственным ориентациям молекулы. Колебания невозмущенной молекулы аппроксимируем гармоническим законом $r(t) = \mathcal{A} \cos(\omega t + \phi) + r_e$, $\mathcal{A} = \sqrt{2(v + 0,5)/\mu\omega}$. В приближении прямолинейной ($\theta \ll 1$) траек-

тории приведенная функция отклонения имеет вид

$$\tau(b, A, \varphi) = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{b}{R} \frac{\partial}{\partial R} V(R, r(z, b, u, \mathcal{A}, \varphi)) \right]_{R=\sqrt{b^2+z^2}} dz, \quad (16)$$

где изменение внутренней координаты r описывается уравнением

$$\frac{\partial^2 r}{\partial z^2} = -\frac{\omega^2}{u^2} (r - r_e) - \frac{1}{\mu u^2} \frac{\partial}{\partial r} V(\sqrt{b^2 + z^2}, r) \quad (17)$$

($z = ut$, μ — приведенная масса молекулы, u — скорость столкновения). Так как для осциллятора фаза φ не определена, то измеряемое приведенное сечение является усредненной по φ величиной

$$\rho(\tau, \nu) = \frac{\tau}{2\pi} \int_0^{2\pi} b(\tau, \nu, \varphi) \left| \frac{\partial b}{\partial \tau} \right| d\varphi. \quad (18)$$

Отсюда следует обычное формальное условие появления радуги (т. е. обращения $\rho(\tau, \nu)$ в бесконечность при $\tau = \tau_R$):

$$\left. \frac{\partial \tau}{\partial b} \right|_{\varphi=\varphi_R, b=b_R} = 0 \quad (19)$$

и дополнительное условие

$$\left. \frac{\partial \tau}{\partial \varphi} \right|_{\varphi=\varphi_R, b=b_R} = 0.$$

Обычно молекулярные эффекты рассеяния в ППЭ описываются с использованием разложения вида

$$V(R, r) = V_0(R) + B(R)(r - r_e). \quad (20)$$

Воспользовавшись этим разложением и уравнениями (16), (17), можно (положив $\omega = \mathcal{A} = 0$) прийти к соотношению для приведенного угла

$$\tau(b) = \tau_0(b) + \frac{1}{\mu u^2} \Delta(b), \quad (21)$$

здесь $\tau_0(b)$ определяется $V_0(R)$, первым членом разложения (20), а $\Delta(b)$ — вторым членом разложения, $B(R)$, и справедливы оценки $\tau_0(b) \sim V_0(b)$ и $\Delta(b) \sim -B^2(b)R_{Bz}^2$, где R_{Bz} — характерный радиус действия $V(R)$. Как видно из (21), возникла явная зависимость τ от скорости столкновения. Из условия появления радуги $\partial\tau/\partial b = 0$ приходим к следующему соотношению (b_R — в прицельное расстояние, соответствующее радужному углу τ_R):

$$B^2(b_R) \approx \frac{\mu u^2 V_0(b_R)}{R_{Bz}^2}. \quad (22)$$

Соотношение (22) позволяет провести численную оценку величины $B(R)$, обеспечивающей возможность появления наблюдаемого эффекта. Сравнивая эту оценку со значениями, получаемыми при аналитических аппроксимациях квантово-химических расчетов (см. таблицу), можно увидеть, что эмпирическая оценка в 5—10 раз превышает теоретические данные. Поэтому возникает задача более детального исследования зависимости ППЭ от внутренних координат в квантово-химических расчетах.

Мы рассмотрели простейший вариант анализа радужного эффекта ВЭР. В следующем приближении необходимо учитывать влияние начального колебательного состояния молекулы. За счет начального колебательного возбуждения молекулы можно получать зависимость ППЭ от внутренней координаты в более широком диапазоне ее изменения.

Напомним, что в выражении (20), по существу, используется эффективный сферически симметричный потенциал $V(R, r)$; учет ориентационных

эффектов, не внося ничего принципиально нового, должен приводить к уширению и размытию обсуждавшихся радужных структур.

Проведенное качественное обсуждение преследовало цель показать возможные пути подхода к истолкованию обнаруженного эффекта и использования его для получения совершенно новой (разрезы поверхности вдоль координаты r) информации о ППЭ.

Количественные результаты решения обратной задачи — заманчивая, хотя и не слишком близкая, перспектива развития подобных исследований. На пути ее реализации лежит развитие квантовомеханической теории обратной задачи эффекта колебательной радуги¹¹⁶, и доведение полноты и точности экспериментальных данных до уровня, требуемого этими процедурами.

в) Измерения спектров потерь энергии

Логическим развитием исследований углового рассеяния является измерение двойных (по углу и энергии) дифференциальных сечений рассеяния атомно-молекулярных систем. В идеале подобные измерения, обеспечивающие информацию о сечениях переходов между выделенными квантовыми

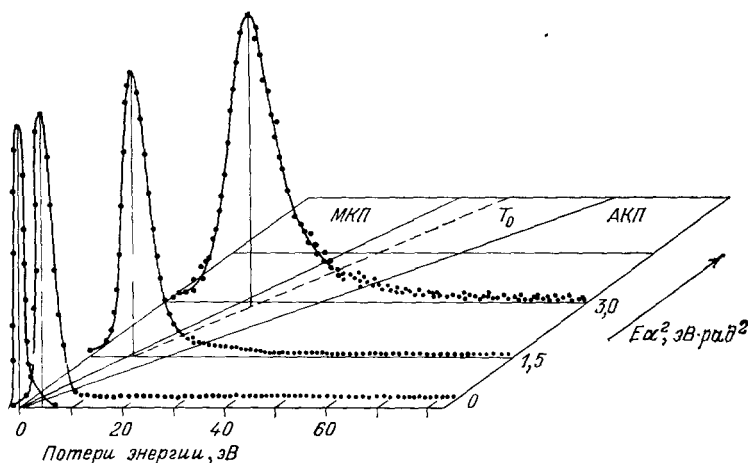


Рис. 14. Профили спектров энергопотерь системы $\text{Ne}^+ - \text{D}_2$, измеренные при рассеянии в стационарной мишени пучка Ne^+ с энергией 3,5 кэВ для различных угловых положений α ¹²¹.

Показаны также зависимости наиболее вероятной потери T_0 от $E\alpha^2$ (пунктир) и величин предельных упругих потерь в моделях молекулярного и атомарного рассеивателя (сплошные прямые МКП и АКП). Молекулярный (МКП) и атомарный (АКП) кинематические пределы отвечают потерям в лабораторной системе координат для чисто упругого рассеяния иона Ne^+ на частице мишени с массой $2M_D$ и M_D (M_D — масса атома D) соответственно

состояниями молекул, открывают возможность восстановления ППЭ практически любой сложности. Но поскольку технические возможности эксперимента сегодня далеки от идеала, естественным и приемлемым компромиссом оказываются угловые измерения спектров энергетических потерь для различных угловых положений α . Такие измерения проводятся практически не в «линиях» (т. е. не для потерь на переходы между известными уровнями), а для неразрешенных полос, профиль которых может связываться с наиболее вероятной величиной потери на внутреннее возбуждение молекулярных партнеров. Измерения с использованием электростатических анализаторов в случае рассеяния ионов и времяпролетной техники для пучков нейтральных атомов выполнены для систем $\text{Li}^+ - \text{N}_2$; He^+ , $\text{Ar}^+ - \text{N}_2$; Ne^+ , Ne , $\text{D}^+ - \text{H}_2$, D_2 ; He^+ , $\text{He} - \text{H}_2$, O_2 , N_2 ; K^+ , $\text{Cl}^- - \text{O}_2$, N_2 , CO , CO_2 , CH_4 (см. ссылки в ⁸⁴, ⁸⁶, ¹¹⁷, ¹¹⁸). Типичные результаты для системы $\text{Ne}^+ - \text{D}_2$ показаны на рис. 14; здесь наряду с профилями измеренных спектров энер-

гетических потерь показана зависимость величины T_0 — наиболее вероятной (максимум спектра) потери от приведенного угла $E\alpha^2$. На рис. 14 также показаны граничные значения потерь, связанных с чисто упругим рассеянием — линии обозначены МКП (молекулярный кинематический упругий предел) и АКП (атомный кинематический упругий предел). Эти два предела имеют следующий смысл. При рассеянии быстрого атома (масса M_P , энергия E) покоящейся молекулой мишени (масса M_T) теряемая им (и соответственно передаваемая мишени) энергия в лабораторной системе координат будет состоять из двух частей. Одна часть

$$\Delta E_{\perp} = \frac{\Delta P_{\perp}^2}{2M_T} = \frac{M_P}{M_T} E \theta^2 \approx \frac{M_P}{M_T} E \alpha^2$$

соответствует энергии поперечного к невозмущенной траектории движения рассеянной молекулы; другая часть ΔE_{RV} соответствует энергии возникающего вращательно-колебательного возбуждения молекулы. Именно для величины ΔE_{\perp} имеются два предельных (молекулярное и атомное) значения, зависящих от того, выступает ли M_T как целое (в этом случае $M_T = \sum_i M_{\alpha_i}$; M_{α_i} — масса входящих атомов) или она может рассматриваться как совокуп-

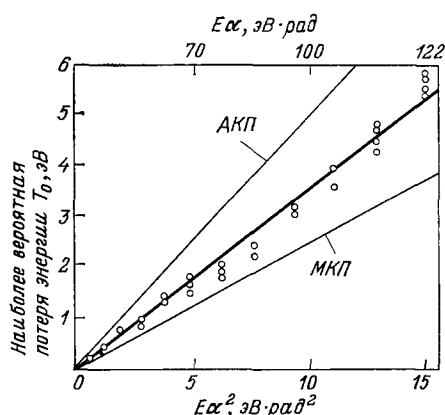


Рис. 15. Зависимость наиболее вероятной энергопотери T_0 , измеренной для системы $\text{Li}^+ - \text{N}_2$ ⁸⁶, от величины $E\alpha^2$ и $E\alpha$ ($\approx V$ (б)).

Показаны линии МКП и АКП; разность значений T_0 и значений для линии МКП характеризует величину суммарной потери на молекулярное возбуждение

несвязанных атомов и тогда, учитывая короткодействующий характер взаимодействия, $M_T = M_{\alpha}$. Для двухатомной гомоядерной молекулы $M_{\alpha} \leq M_T \leq 2M_{\alpha}$. Промежуточные случаи, отвечающие этому неравенству и обсуждаемые в рамках предложенного в ¹¹⁹ масштабного преобразования измерений при разных E , отвечают рассеянию на атоме с эффективной массой, превышающей M_{α} .

Как видно из рис. 14, спектры измеренных потерь характеризуются наличием четко выраженного максимума T_0 и заметным уширением с ростом угла рассеяния. Угловые зависимости и ширины спектра потерь являются потенциальными источниками дополнительной информации о потенциале взаимодействия в неупругих переходах. Если принять T_0 за наиболее вероятную величину потерь, то разность $T_0 - E\alpha^2$ ($M_P = M_T$) отвечает энергии

вращательно-колебательного возбуждения молекулы мишени. В рамках приближения аддитивного потенциала легко вычислить ⁵⁹ величину T_0 , усреднив по случайным ориентациям потерю ΔE_{\perp} . Такие расчеты, в связи с измерениями спектров энергетических потерь в системе $\text{Li}^+ - \text{N}_2$, проводились в ⁸⁶. На рис. 15 представлены результаты измерений (кружки) и вычислений (сплошная прямая) T_0 ; показаны также линии, отвечающие молекулярному и атомному пределам. Как и следовало ожидать, импульсный механизм возбуждения молекул, удовлетворительно описывая измеренное изменение T_0 с углом (рис. 15), приводит к относительно небольшим ($\Delta E_{RV} \ll \tau$) возбуждениям вплоть до $\tau \sim 50$ эВ·рад.

Хотя в рамках аддитивной модели потенциала и удается удовлетворительно описать зависимость T_0 от угла, однако, чувствительность результатов вычислений к потенциалу оказывается недостаточно высокой; так, для столкновений в той же системе $\text{Li}^+ - \text{N}_2$ с энергиями ~ 10 эВ ¹²⁰ удовлетворительного описания спектров потерь, измерявшихся Теннисом и сотрудниками

ми ¹²⁰, удалось достигнуть, используя другие значения параметров потенциала Борна — Майера для межатомного отталкивания

$$V(R) = A \exp(-\alpha R)$$

$$(A = 3563 \text{ эВ}, \alpha = 3,78 \text{ \AA}^{-1} \text{ }^{120}; A = 1550 \text{ эВ}, \alpha = 4,65 \text{ \AA}^{-1} \text{ }^{86}).$$

Использование возможностей получения информации о ППЭ путем совмещения расчетной и измеренной формы спектра потерь, а не только величин T_0 , пока не проводилось. Это направление обработки измерений полного профиля спектров энергетических потерь представляется нам более перспективным, чем простое масштабное преобразование результатов измерений, предложенное Зигмундом ¹¹⁹ и ведущее к чисто качественному, феноменологическому результату — определению некой эффективной массы рассеивателя. Подтверждением этому могут служить результаты недавних измерений угловых зависимостей спектров потерь при рассеянии электронно-подобных ионов K^+ и Cl^- на различных молекулах (O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4). Использование масштабного преобразования не позволило извлечь сколько-нибудь практически полезной информации о характере ответственного за рассеяние взаимодействия в области энергий $V(R) \leq 10-15 \text{ эВ}$.

Из рис. 14 легко понять, что наблюдаемые степень уширения спектра и тенденция возрастания ширины с углом рассеяния не могут быть объяснены чисто аппаратными эффектами (роль этих эффектов должна бы ослабевать с ростом угла). Действительно, относительная ширина спектра потерь $\delta T/T$, как показано в ¹¹⁷, определяется разбросом регистрируемых детектором углов, разбросом начальных энергий пучка и, наконец, связанным с ориентациями разбросом величины эффективной массы M . Все эти вклады в уширение спектра должны уменьшаться с ростом угла, приводя к относительной ширине $\delta T/T \approx 0,1$. Однако из рис. 14 видно, что в конце углового диапазона измерений $\delta T/T \approx 0,5$, и это указывает на существование дополнительных источников уширения спектров энергетических потерь. В области промежуточных углов (см. рис. 14) можно также обнаружить указания на дополнительный источник уширения. Как показывают расчеты в импульсном приближении, потери на колебательно-вращательное возбуждение составляют малую долю от величины атомного кинематического предела. Таким образом, для системы $Ne^+ - D_2$ передача в колебательно-вращательную энергию $\Delta E_{RV} < 0,5 E\alpha^2$; тогда из рис. 14 видно, что практически во всех случаях ширина спектра потерь превышает ΔE_{RV} в несколько раз. Представляется, что причину такого уширения следовало бы искать во включении дополнительных источников возбуждения колебаний, в частности, связанных с обсуждавшимся выше обнаружением сильной зависимости ППЭ от внутренней координаты.

Таким образом, развитие исследований и более глубокий анализ угловых зависимостей спектров энергетических потерь обещают довольно заманчивые перспективы в деле получения новой информации как об отталкивательном взаимодействии, так и функции потерь $\Delta E_{RV}(\theta)$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное обсуждение состояния исследований короткодействующих межмолекулярных сил может быть резюмировано следующим образом:

а) Непрерывно возрастает интерес к использованию данных о потенциалах взаимодействия, поскольку эта фундаментальная информация позволяет не только количественно описать столкновительные процессы, но и эффективно обойти непреодолимые трудности прямого определения макроскопических свойств вещества в экстремальных условиях.

б) Определилась и активно развивается вычислительная ветвь квантовой химии, открывающая огромные возможности расчетного определения короткодействующих анизотропных потенциалов взаимодействия. Интерес к

эмпирическим [данным о потенциалах здесь обусловлен необходимостью развития и тестирования новых приближений и вычислительных методов.

в) Выполнен большой объем исследований ВЭР для систем, включающих атомы, ионы, молекулы, давший обширную эмпирическую информацию о ППЭ. Обнаружено новое явление — высокоэнергетическая колебательная радуга, с изучением которой связана возможность получения принципиально новой информации — разрезов ППЭ по внутримолекулярной координате.

г) Интенсивно развивается арсенал экспериментальных средств исследования ВЭР и наибольшие перспективы обещает использование возможностей координато-чувствительных детекторов и лазерных методов.

В целом эта ветвь физики атомных столкновений достигла в настоящее время своеобразной критической точки, отделяющей период методического развития от периода получения надежных количественных данных о короткодействующих взаимодействиях в атомно-молекулярных системах.

Институт космических исследований

АН СССР

Институт прикладной математики

им. М. В. Келдыша АН СССР

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атомные и молекулярные процессы/Под ред. Д. Р. Бейтса — М.: Мир, 1964.
2. Бушман А. В., Фортон В. Е. — УФН, 1983, т. 140, с. 177.
3. Nellis W. J., van Thiel M., Mitchell A. C. — Phys. Rev. Lett., 1982, v. 48, p. 816.
4. Kondo K. I., Ahrens T. J. — Geophys. Res. Lett., 1983, v. 10, p. 281.
5. Ree F. H. Lawrence Livermore Laboratory Preprint UCRL-85783. — 1980.
6. Lebowitz J. L., Percus J. K. — J. Chem. Phys., 1983, v. 79, p. 443.
7. Леонас В. В., Сермягин А. В. — Письма ЖЭТФ, 1970, т. 12, с. 432.
8. Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В. — Физ. плазмы, 1976, т. 2, с. 858.
9. Schaefer H. F. — In: Atom-Molecule Collision Theory/Ed. R. B. Bernstein. — N. Y.; Lnd: Plenum Press, 1980, p. 111.
10. Nikulin V. K., Tsarev Yu. N. — Chem. Phys., 1975, v. 10, p. 433.
11. Ross M., Ree F. H., Young D. A. — J. Chem. Phys., 1983, v. 79, p. 1487.
12. Flower D. R. et al. — Chem. Phys., 1979, v. 37, p. 555.
13. Hemert M. C. — J. Chem. Phys., 1983, v. 78, p. 2345.
14. Sathyamurthy N., Raff L. M. — Ibidem, 1977, v. 66, p. 2191.
15. Yarkony D. R. et al. — Ibidem, 1974, v. 60, p. 856.
16. Ree F. H., Winter N. W. — Ibidem, 1980, v. 73, p. 322.
17. Harrison S. W. et al. — Intern. J. Quant. Chem., 1978, v. 14, p. 319.
18. Kotos W. et al. — Ibidem., 1980, v. 17, p. 429.
19. Siegbahn P. et al. — J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 2457, 2466.
20. Green Sh., Thaddeus P. — Astrophys. J., 1976, v. 205, p. 766.
21. Rakzkowski A. W., Lester W. A., Jr. — Chem. Phys. Lett., 1977, v. 47, p. 45.
22. Mayer W. et al. — J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 1880.
23. Russek A., Ramiro Garcia R. — Phys. Rev. Ser. A, 1982, v. 26, p. 1924.
24. Dietrich J., Conn R. W. — J. Chem. Phys., 1975, v. 64, p. 3091.
25. Silver D. M. — Ibidem, 1980, v. 72, p. 6445.
26. Гайдаенко В. И., Кузнецов М. Н. — ЖТФ, 1976, т. 46, с. 852.
27. Thomas L. D. et al. — Chem. Phys., 1980, v. 51, p. 131.
28. Green Sh., Thaddeus P. — Astrophys. J., 1976, v. 206, p. 766.
29. Green Sh., Monchick L. — J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 4198.
30. Green Sh., Thaddeus P. — Astrophys. J., 1974, v. 191, p. 653.
31. Parker G. A. et al. — J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 1668.
32. Stroud C. L., Raff L. M. — Ibidem, 1980, v. 72, p. 5479.
33. Green Sh. — Ibidem, 1976, v. 64, p. 3463.
34. Davis S. L. et al. — Ibidem, 1979, v. 71, p. 1418.
35. Green Sh. et al. — Ibidem, 1975, v. 63, p. 1154.
36. Romelt J. et al. — Chem. Phys., 1978, v. 34, p. 403.
37. Birks J. W. et al. — J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 1741.
38. Odier S. et al. — Chem. Phys. Lett., 1980, v. 71, p. 307.
39. Billing G. D. — Ibidem, p. 255.
40. Blais N. C., Truhlar D. G. — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 5335.
41. Parker G. A., Pack R. T. — Ibidem, 1978, v. 69, p. 3268.
42. Kim Y. S. — Ibidem, v. 68, p. 5001.

43. Nielsen G. C. et al.—Ibidem, 1977, v. 66, p. 1396.
44. Preston R. K., Pack R. T.—Ibidem, p. 2480.
45. Green Sh.—Ibidem, 1974, v. 60, p. 2654.
46. Murrell J. M.—Mol. Phys., 1981, v. 42, p. 605.
47. Wagner A. F. et al.—J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 3756.
48. Schinke R. et al.—Ibidem, 1981, v. 74, p. 3916.
49. Schinke R. et al.—Ibidem, 1980, v. 72, p. 3909.
50. Lester W. A., Jr.—Ibidem, 1971, v. 54, p. 3171.
51. Staemler V.—Chem. Phys., 1975, v. 7, p. 17.
52. Pfeiffer G. A., Secrest D.—J. Chem. Phys., 1983, v. 78, p. 3052.
53. Gianturco F. A. et al.—Chem. Phys., 1980, v. 48, p. 387.
54. Clementi E., Porskie H.—J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 1077.
55. Долгушин М. Д., Маковский Н. Н. Препринт ИТФ-77-128Р.—Киев, 1977.
56. Green Sh.—Astrophys. J., 1975, v. 201, p. 366.
57. Амдур И.,PEARLMAN H.—J. Chem. Phys., 1941, v. 9, p. 503.
58. Амдур И.,Джордан Дж.—В кн. Исследования с молекулярными пучками/Пер. под ред. А. М. Бродского, В. Б. Леонаса.—М.: Мир, 1969, с. 39.
59. Леонас В. Б.—УФН, 1972, т. 107, с. 29.
60. Елецкий А. В., Галкина Л. А., Смирнов Б. М. Явления переноса в слабоионизованной плазме.—М.: Атомиздат, 1975.
61. Леонас В. Б.—В кн. Химия плазмы/Под ред. Б. М. Смирнова.—М.: Атомиздат, 1974, вып. 1, с. 234.
62. Kush P.—J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 1.
63. Калинин А. П. и др.—Вестн. МГУ. Сер. «Физика, астрономия», 1971, № 3, с. 245.
64. Леонас В. Б. Межмолекулярные взаимодействия и столкновения атомов и молекул.—М.: ВИНТИ, 1980.
65. Polak-Dingels P., Rajan M. S., Gislason E. A.—J. Chem. Phys., 1982, v. 77, p. 3983.
66. Чигинь В. И. Автореферат канд. диссертации.—Львов: ЛГУ, 1982.
67. Itoh Y., Kobayashi N., Kaneko Y.—J. Phys. Ser. B, 1981, v. 14, p. 679.
68. Kobayashi N., Itoh H., Kaneko Y.—J. Phys. Soc. Japan, 1979, v. 46, p. 208.
69. Itoh H., Kobayashi N., Kaneko Y.—Ibidem, 1982, v. 51, p. 2977.
70. Brenot J. C., Pommier J., Barat M.—J. Phys. Ser. B, 1975, v. 8, p. 448.
71. Hodge W. L. et al.—Phys. Rev. Ser. A, 1977, v. 16, p. 2360.
72. Itoh Y., Kobayashi N., Kaneko Y.—J. Phys. Soc. Japan, 1982, v. 51, p. 2977.
73. Калинин А. П., Леонас В. Б.—ДАН СССР, 1981, т. 261, с. 1113.
74. Inouye H., Tanji-Noda R.—J. Chem. Phys., 1982, v. 77, p. 5990.
75. Зубков Б. В., Калинин А. П., Леонас В. Б.—ПТЭ, 1977, № 4, с. 201.
76. Грунтман М. А. Препринт ИКИ АН СССР ПР-701.—Москва, 1982.
77. Wijnaendts van Resandt R. W., Los J.—In: Proc. of the XI Intern. Conference on Physics of Electronic and Atomic Collisions.—Kyoto, 1979, p. 163.
78. Айнбунд М. Р. и др. Препринт ИКИ АН СССР ПР-787.—Москва, 1983.
79. Леонас В. Б.—УФН, 1979, т. 127, с. 319.
80. Chen Y. S., Newman J. N., Smith K. A., Stebbings R. F.—Bull. Am. Phys. Soc., 1983, v. 2, p. 777, 805.
81. Wijnaendts van Resandt R. W. et al.—Chem. Phys., 1978, v. 2, p. 151.
82. Hermann J. et al.—J. Phys. Ser. B, 1976, v. 13, p. L165.
83. Niurao K.-I., Inouye H.—J. Phys. Soc. Japan, 1976, v. 40, p. 813.
84. Doweck D. et al.—Phys. Rev. Ser. A, 1981, v. 24, p. 2445.
85. Lebehot A., Campargue R.—J. Phys. Ser. B, 1982, v. 15, p. 1711.
86. Sato Y., Niurao K., Takagi H., Inouye H.—J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 3952.
87. Andersen N., Vedder M., Russek A., Pollak E.—J. Phys. Ser. V, 1978, v. 11, p. L493.
88. Леонас В. Б., Родионов И. Д. Препринт ИКИ АН СССР ПР-703.—Москва, 1982.
89. Bergman K., Hefter U., Witt J.—J. Chem. Phys., 1980, v. 9, p. 4777.
90. Ding A., Richter K.—Zs. Phys. Ser. A, 1982, Bd. 307, S. 31.
91. Бадалян Д. А.—Изв. АН АрмССР. Сер. «Физика», 1982, т. 17, с. 322.
92. Леонас В. Б., Родионов И. Д.—Comm. At. and Mol. Phys., 1983, v. 14, p. 1.
93. Monson P. A., Steele W. A.—Mol. Phys., 1983, v. 49, p. 253.
94. Mc Mahan A. K. et al.—Phys. Rev. Ser. A, 1974, v. 9, p. 1852.
95. Леонас В. Б., Сермягин А. В.—Хим. выс. энергий, 1977, № 5, с. 296.
96. Леонас В. Б., Родионов И. Д. Препринт ИКИ АН СССР ПР-698.—Москва, 1982.
97. Chase D. M.—Phys. Rev., 1956, v. 104, p. 838.

98. Leonas V. B., Rodionov I. D.— In: XIII RGD Symposium. Novosibirsk, July 5—9, 1982: Book of Abstracts.— 1982, v. 1, p. 288.
99. Богданов А. В. Дополнение к книге: Гудман Ф., Вахман Г. Динамика рассеяния газа поверхностью/Под ред. Р. Г. Баранцева.— М.: Мир, 1980.
100. Dickinson A. S.— In: Semiclassical Methods in Molecular Collisions/Ed. M. S. Child.— Dordrecht, Holland: D. Reidel, 1980, p. 263.
101. Billing G. D.— Chem. Phys., 1982, v. 65, p. 323.
102. Inouye H., Kita S.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 6656.
103. Rajan M. S., Gislason E. A.— Ibidem, 1983, v. 78, p. 2428.
104. Clary C. D.— Mol. Phys., 1980, v. 39, p. 1295.
105. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах.— М.: Наука, 1965.
106. Kalinin A. P. et al.— Chem. Phys., 1984, v. 83, p. 341.
107. Silver D. M.— Phys. Rev. Ser. A, 1980, v. 21, p. 1106.
108. Klein D. J. et al.— J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 4862.
109. Khromov V. N., Leonas V. B.— In: VI Intern. Conference on Atomic Physics; Abstracts of Contributed Papers.— Riga, 1978, p. 283.
110. Khromov V. N., Leonas V. B.— J. Phys. Ser. B, 1979, v. 12, p. 219.
111. Калинин А. П.— ЖТФ, 1982, т. 52, с. 549.
112. Kalinin A. P., Khromov V. N., Leonas V. B.— Mol. Phys., 1982, v. 47, p. 811.
113. Калинин А. П., Леонас В. В., Родионов И. Д.— ДАН СССР, 1983, т. 268, с. 347.
114. Kalinin A. P., Leonas V. B.— In: IX Intern. Symposium on Molecular Beams: Book of Extended Abstracts.— Freiburg, 1983, p. 249.
115. Родионов И. Д. Препринт Ин-та прикл. матем. АН СССР ИП-189.— Москва, 1982.
116. Родионов И. Д. Препринт Ин-та прикл. матем. АН СССР ИП-7.— Москва, 1983.
117. Snyder R., Russek A.— Phys. Rev. Ser. A, 1982, v. 26, p. 1931.
118. Vedder M.— J. Phys. Ser. B, 1982, v. 15, p. 4411.
119. Sigmund P.— Ibidem, 1981, v. 14, p. L321.
120. Bottner R., Ross U., Toennies J. P.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 733.
121. Andersen N., Vedder M., Russek A., Pollack E.— Phys. Rev. Ser. A, 1980, v. 21, p. 782.
122. Зубков Б. В., Калинин А. П. Препринт ИКИ АН СССР ПР-822.— Москва, 1983.