

Табл. 1.

Тип межатомного взаимодействия	Энергия взаимодействия, ккал/моль	Равновесное межатомное расстояние, Å	
		АВ	НА
Ван-дер-ваальсово взаимодействие	0,01—0,1	3—4	—
Н-связь:			
слабая	0,1—1,0	3,0—3,5	2,0—2,5
средняя	5,0—15,0	2,7—3,0	1,7—2,0
сильная	20—60	2,2—2,5	1,1—1,2
Химическая связь	40—200	1,0—2,0	—

ния, включающие атомы галогенов, имеют энергии связи, близкие к соответствующим молекулам. В табл. 2 приведены равновесные расстояния  $r_0$  между атомами и энергии диссоциации  $D$  нек-рых эксимерных молекул и соответствующих им молекул галогенидов щелочных металлов.

Табл. 2.

Молекулы	$r_0$ , Å	$D$ , эВ
Kr*F	2,27	5,54
RbF	2,27	5,80
Xe*F	2,49	5,30
CsF	2,35	5,66
Xe*Cl	2,94	4,53
CsCl	2,91	4,87
Xe*Br	2,96	4,30
CsBr	3,07	4,71
Xe*I	3,31	4,08
CsI	3,35	4,39

Табл. 3.

Система	$V_0$ , мэВ	$r_0$ , Å
H—He	0,46	3,6
H—Ne	2,82	3,18
H—Ar	4,80	3,56
H—Kr	6,08	3,70
H—Xe	6,81	3,95
He—He	0,93	2,965
Ne—Ne	3,62	3,102
Ar—Ar	12,10	3,76
Kr—Kr	17,00	4,03
Xe—Xe	24,20	4,36

В эксимерной молекуле  $Ar_nF$  атомы связаны одновременно по ионному (фтор и возбужденный аргон) и по ковалентному (атомы аргона) типам хим. связи.

К эксимерным М. в. следует отнести и резонансные М. в. между одинаковыми атомами, один из к-рых возбужден и поэтому имеет деформированную электронную оболочку. Разнообразие М. в. обусловлено особенностями деформаций плотностей электронных оболочек взаимодействующих атомов. Большое число существующих разл. представлений потенциалов М. в. (только для упругих М. в. их имеется неск. десятков) лишь частично удовлетворяет практике, т. к. ни одна из предложенных ф-л не универсальна. Различные  $V(R)$  имеют зону применимости либо по типам атомов, либо по расстояниям между ними, либо они привязаны к определ. типу первичной эксперим. информации. Значения параметров  $V$  вычисляются методом подгонки, обеспечивающей наилучшее согласие с выбранной моделью явления.

Одной из наиб. универсальных оказалась ф-ла модифициров. потенциала Данема:

$$V(R) = V_0 \left\{ \left[ b_0 \left( 1 - \frac{r_0}{r} \right)^2 \right] \left[ 1 + \sum_{n=1}^N b_n \left( 1 - \frac{r_0}{r} \right)^n \right] \right\},$$

где  $V_0$  — глубина потенциальной ямы;  $r_0$  — равновесное значение  $r$ , соответствующее минимуму  $V$ ;  $b_0, b_n$  — подгоночные параметры. Имеется относительно большая устойчивость числовых значений  $V_0$  и  $r_0$  при переходе к разл. представлениям  $V$ . Затрудненность аналитич. аппроксимации  $V$  всё чаще вынуждает ограничиваться численным табличным или графич. представлением  $V = V(r_i)$ , где  $r_i$  — межатомное расстояние и др. координаты взаимного расположения

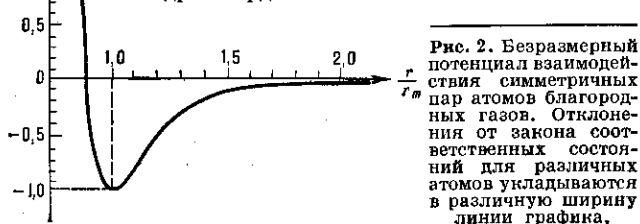


Рис. 2. Безразмерный потенциал взаимодействия симметричных пар атомов благородных газов. Отклонения от закона соответственных состояний для различных атомов укладываются в различную ширину линии графика.

взаимодействующих атомов. На рис. 2 представлен безразмерный потенциал М. в. одинаковых атомов благородных газов. В таких координатах прекрасно соблюдается закон соответственных состояний. В табл. 3 приведены значения  $V_0$  и  $r_0$  также и для разл. пар атомов.

В реальных атомно-молекулярных образованиях принцип парной аддитивности, при к-рой потенциал М. в. равен сумме парных потенциалов всех участников М. в., строго не выполняется, т. к. заряды нельзя считать точечными, их плотность имеет непрерывное пространственно-временное распределение, возмущаемое внеш. и собств. полями. Этот принцип приблизительно выполняется лишь для модифициров. парных потенциалов. В этом случае берутся парные потенциалы не изолированных пар взаимодействующих объектов, а их потенциалы в условиях, максимально приближенных к исследуемым. Приближение парного аддитивного потенциала часто используют для оценочных расчетов. Так, на основе аналитич. выражения для потенциала М. в. получены [Дж. К. Максвелл (J. C. Maxwell), Л. Больцман (L. Boltzmann)] явные выражения для коэф. диффузии, теплопроводности, вязкости (см. в ст. Газ), а позднее — коэф. вириальных разложений.

Квантовомеханич. расчеты реальных (наиб. простых) систем осуществлены с помощью адиабатич. приближения, учитывающего перемещение ядер (более медленное, чем движение электронов). Однако для М. в. атомов, быстро движущихся относительно друг друга, это приближение неприменимо. Адиабатич. приближение справедливо, когда время взаимодействия  $a/v$  ( $a$  — размер системы,  $v$  — скорость относит. перемещения атомов) много больше времени перехода между термами взаимодействующей системы (параметр Мессе). На больших расстояниях при малых  $v$  для расчета М. в. возбужденных, ионизованных и др. систем иногда используют асимптотич. подход к решению ур-ния Шрёдингера.

Долгое время полагали, что потенциал М. в. зависит лишь от расстояния между взаимодействующими частицами, т. е. размерами самих частиц и их взаимной ориентацией пренебрегали, атомы считали сферически-симметричными. В настоящее время вводятся в рассмотрение анизотропные потенциалы М. в., к-рые более актуальны для межмолекулярного взаимодействия, но играют также важную роль для М. в. поляризов. атомов. На рис. 3 приведены зависимости от температуры второго вириального коэф., контролирующего характер М. в. для поляризованного и неполяризованного  $^3\text{He}$ .

Одно из проявлений анизотропии М. в. — образование молекул и кристаллов. При

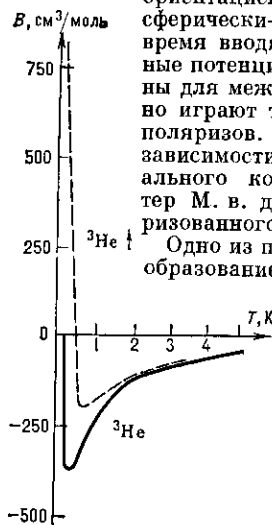


Рис. 3. Температурная зависимость второго вириального коэффициента  $V_2$  (см<sup>3</sup>/моль) для поляризованного  $^3\text{He}$  и неполяризованного  $^3\text{He}$ .

их вхождении в более сложные системы симметрия отдельных структурных единиц может сохраниться или измениться в зависимости от симметрии их положения в образованных ими молекулах и кристаллах. Эти вопросы разрешаются в соответствии с принципом Кюри и принципом минимума энергии нового образования. Потенциал  $V$  в простейших системах (атомы и ионы водорода и гелия) может быть определен из решения ур-ния Шрёдингера. В подавляющем большинстве случаев  $V$  находится пу-