

## АБСОЛЮТНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

*В. Н. Сошников*

Вопрос об абсолютных интенсивностях электронных спектров двухатомных молекул имеет большое практическое и теоретическое значение. Однако имеющиеся экспериментальные и теоретические исследования содержат противоречивые сведения, рассеянные в работах, не связанных друг с другом общей точкой зрения или единой целью, часто относящихся к различным областям физики. Последний обзор по абсолютным интенсивностям Мэлликена и Рике<sup>7</sup> относится к 1941 г. Предлагаемая работа имеет целью систематизировать накопившийся материал по вероятностям электронных переходов и непосредственно примыкает к обзорам по абсолютным электронным интенсивностям в атомах и относительным в двухатомных молекулах, выполненным Колесниковым и Лесковым<sup>1</sup> и Никольсом и др.<sup>2, 3, 233</sup>. Учтены работы, начиная с 1940 г. включительно.

### 1. СВЯЗЬ МЕЖДУ ВЕЛИЧИНАМИ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИМИ ИНТЕНСИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА

Интенсивность поглощения монохроматического света слоем газа толщины  $l$  характеризуется коэффициентом поглощения  $k(\nu)$ . Определением его служит формула Бэра<sup>9, 10, 25, 31</sup>

$$\frac{I_\nu}{I_{\nu_0}} = e^{-\xi k(\nu) l}, \quad (1)$$

где  $I_\nu$  и  $I_{\nu_0}$  — соответственно интенсивности прошедшего и падающего света на единичный интервал волнового числа. Множитель  $\xi = 1 - \exp(-h\nu/kT)$ , учитывающий поправку на вынужденное испускание, при электронном переходе, в большинстве случаев можно считать равным единице. Интеграл  $\int k(\nu) d\nu$ , взятый по всей электронной системе полос, характеризует интенсивность данного электронного перехода в целом.

Часто приходится пользоваться коэффициентом поглощения  $k(\nu)$ , усредненным в некотором интервале  $\Delta\nu$  по колебательным и вращательным переходам. Легко получить (см., например,<sup>11</sup>, стр. 342), после усреднения по всем направлениям в пространстве, суммирования по вращательным переходам и усреднения по колебательным:

$$k_{cp}(\nu) = \frac{8\pi^3 e^2}{3hc} n R_e^2 G' \nu \frac{1}{\Delta\nu} \sum_{\Delta\nu} q_{\nu', \nu''} \omega_{\nu''}. \quad (2)$$

Здесь штрих относится к верхнему, два штриха — к нижнему состоянию;  $\omega_{\nu''}$  — больцмановская вероятность нахождения на колебательном

уровне  $v''$  нижнего электронного состояния;  $q_{v', v''}$  — колебательная вероятность (фактор Франка — Кондона) для перехода между состояниями  $v'$  и  $v''$ ,

$$q_{v', v''} = \left| \int \psi_{v'} \psi_{v''} d\tau \right|^2,$$

где  $\psi_{v'}$  и  $\psi_{v''}$  — колебательные волновые функции;  $n$  — концентрация поглощающих молекул;  $G'$  — электронная кратность вырождения верхнего состояния;  $R_e^2$  — квадрат электронного момента перехода

$$R_e^2 = \left| \int \psi_e'^* \left( \sum_i r_i \right) \psi_e'' d\tau_e \right|^2, \quad (3)$$

где  $\psi_e$  — электронные волновые функции и суммирование производится по всем электронам. В случае вырождения следует выбирать<sup>7</sup> вещественные  $\psi_e$ . Сумма в (2) берется по всем  $v'$ ,  $v''$ , при которых волновые числа переходов попадают в интервал усреднения  $\nu \pm \Delta\nu/2$ , малый по сравнению со спектральной областью, занимаемой всей электронной системой. При выводе (2) принимается, что полная вероятность перехода между двумя состояниями распадается на произведение электронной, колебательной и вращательной вероятностей, каждая из которых есть квадрат матричного элемента для волновых функций, зависящих, соответственно, только от электронных, колебательных и вращательных координат<sup>1, 6, 18, 228</sup>.

Вместо (3) иногда применяют формулу дипольной скорости<sup>38</sup>, вывод которой можно найти в курсах квантовой механики<sup>85</sup>:

$$R_e^2 = \left| \frac{h}{4\pi^2 m c \nu} \cdot \int \psi_e'^* \left( \sum_i \nabla_i \right) \psi_e'' d\tau_e \right|^2, \quad (3a)$$

где  $\nu$  — волновое число электронного перехода при данном межъядерном состоянии и  $m$  — масса электрона. При теоретическом вычислении (3) и (3a) приводят к различным результатам вследствие применения приближенных волновых функций.

Если необходимо более точно учесть распределение интенсивности по вращательным линиям, под знак суммы (2) нужно ввести дополнительно в качестве множителей вращательные вероятности.

Производя интегрирование по всей электронной системе, получим<sup>7, 8</sup>:

$$\int k(\nu) d\nu = \int k_{\text{ср}}(\nu) d\nu \equiv \frac{\pi e^2}{m c^2} n f_e^{\text{погл}}, \quad (4)$$

где  $f_e^{\text{погл}}$  называется электронной силой осциллятора в поглощении. Подставляя сюда выражение (2) для  $k_{\text{ср}}(\nu)$  и пользуясь соотношением  $\sum_{v'} q_{v', v''} = 1$  \*), опуская индекс у  $f_e^{\text{погл}}$ , получим (см. 6-8):

$$f_e \simeq \frac{8\pi^2 m c}{3h} R_e^2 G \nu_{\text{max}} = 1,085 \cdot 10^{11} \nu_{\text{max}} R_e^2 G, \quad (5)$$

где  $R_e^2$  в  $\text{см}^2$ ,  $\nu_{\text{max}}$  в  $\text{см}^{-1}$ . В таком виде формула (5) дает определение силы осциллятора не только в поглощении, но и в испускании. При этом  $G$  — кратность вырождения конечного состояния, которая выбирается так, чтобы учесть переходы из начального состояния (либо невырожденного, либо являющегося одной из компонент вырожденного электронного состояния) на все компоненты конечного электронного состояния:

\*) При наличии непрерывного спектра (фотодиссоциация, фотоионизация) к сумме добавляется интеграл по непрерывным колебательным состояниям.

$\nu_{\max}$  — волновое число, соответствующее максимуму интенсивности поглощения или испускания электронной системы полос \*).

Силу осциллятора в испускании можно также определить с помощью (4), где  $k_{\text{ср}}(\nu)$  берется по формуле (2), в которой вероятность  $\omega_{\nu'}$  заменена на вероятность нахождения на колебательном уровне  $\nu'$  верхнего электронного состояния  $\omega_{\nu'}$  и  $G'$  — на  $G''$ .

Электронному переходу в атоме соответствует узкая спектральная линия, при этом  $\nu_{\max}^{\text{погл}} = \nu_{\max}^{\text{исп}}$ . В случае молекул электронному переходу соответствует широкая спектральная полоса;  $\nu_{\max}^{\text{погл}}$  и  $\nu_{\max}^{\text{исп}}$  можно определить по графику кривых потенциальной энергии молекулы с помощью принципа Франка — Кондона <sup>26</sup> (рис. 1).

Непосредственный расчет  $k_{\text{ср}}(\nu)$  для различных молекул показывает, что  $\nu_{\max}^{\text{погл}}$  слабо зависит от температуры, вплоть до температур  $\sim 10\,000^\circ \text{K}$ .

Известно, что сумма сил осцилляторов (4), (5) по всем электронным переходам с данного электронного уровня равняется числу оптически активных электронов молекулы <sup>215, 7</sup> (при этом силы осцилляторов, соответствующие переходам на нижележащие уровни, т. е. в испускании, нужно брать со знаком минус \*\*).

Из (2) и (5) получим:

$$k_{\text{ср}}(\nu) = \frac{\pi e^2}{mc^2} n_i^{\text{погл}} \frac{\nu}{\nu_{\max}^{\text{погл}}} \frac{1}{\Delta\nu} \sum_{\Delta\nu} q_{\nu', \nu} \omega_{\nu'} \quad (6)$$

Коэффициент поглощения (а через него и силу осциллятора) можно связать также с интенсивностью испускания электронной системы полос. Рассмотрим слой горячего газа толщины  $l$ , находящегося в состоянии термодинамического равновесия (рис. 2). По закону Кирхгофа для излучения в направлении  $\mathbf{r}$  имеем:

$$I_{\nu} = B_{\nu} (1 - e^{-\xi h(\nu)l}), \quad (7)$$

где  $I_{\nu}$  — интенсивность излучения газа с единицы поверхности в единичный телесный угол на единичный интервал волнового числа;  $B_{\nu}$  — интенсивность излучения абсолютно черного тела,

$$B_{\nu} = \frac{2hc^2\nu^3}{e^{hc\nu/RT} - 1}.$$

\*) Иногда дают другое определение силы осциллятора, при котором в (5) вместо  $\nu_{\max}$  подставляют просто волновое число  $\nu$  той области спектра, в которой производятся измерения <sup>227, 4, 5, 229, 232</sup>. Такое определение неправильно, так как сила осциллятора при этом теряет основное свойство быть характеристикой электронного перехода в целом. Оно явилось источником недоразумений и ошибок, например, при определении силы осциллятора системы Шумана — Рунге молекулы  $\text{O}_2$  <sup>5, 12, 17</sup>. В последней работе ошибочно принимается  $\nu_{\max}^{\text{погл}} = \nu_{\max}^{\text{исп}}$ , в связи с чем (ср. (5) и (8)) естественная ширина вращательной линии <sup>224</sup> завышена примерно в 10 раз. В монографии <sup>227</sup> из ошибочного определения силы осциллятора выводится неправильное соотношение между  $f_e^{\text{погл}}$  и  $f_e^{\text{исп}}$ .

\*\*) Это утверждение справедливо как для атомов, так и для молекул, если в последнем случае пользоваться определением силы осциллятора в поглощении или испускании (4). Если  $f_e$  определены приближенным выражением (5), то и правило сумм должно выполняться лишь приближенно.

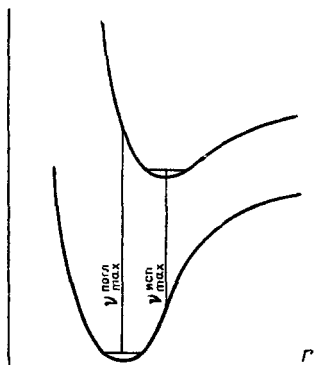


Рис. 1. Определение  $\nu_{\max}^{\text{погл}}$  и  $\nu_{\max}^{\text{исп}}$  по принципу Франка — Кондона.  
На оси ординат  $U(r)$ .

Установим также связь  $f_e^{\text{погл}}$  со средним временем жизни электронного состояния<sup>11</sup>  $\tau_{n, n'}$ , где  $m$  нумерует состояния, относящиеся к верхнему,  $n$  — к нижнему электронному уровню. Опуская вращательные переходы, суммирование по которым дает множитель  $\approx 1$ , получим для полного среднего времени жизни  $\tau = 1/\sum_{v''} A_{v', v''}$ , где  $A_{v', v''}$  — коэффициенты Эйнштейна<sup>11</sup>:

$$\sum_{v''} A_{v', v''} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h} \sum_{v''} v_{v', v''}^3 q_{v', v''} R_e^2 G'' \simeq \frac{64\pi^4 e^2}{3h} R_e^2 G'' (v_{\text{max}}^{\text{исп}})^3.$$

Здесь  $v_{\text{max}}^{\text{исп}}$  — волновое число, соответствующее максимальной вероятности перехода с верхнего уровня  $v'$  на колебательные уровни  $v''$  нижнего электронного состояния;  $G''$  — электронная кратность вырождения, соответствующая числу компонент нижнего электронного состояния, на которые происходит переход. Подставляя  $f_e^{\text{погл}}$  из (5), получим:

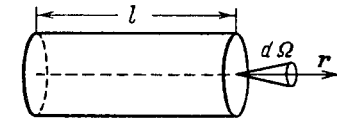


Рис. 2. Излучение слоя горячего газа толщины  $l$  в телесном угле  $d\Omega$  в направлении  $r$ .

$$\tau_e^{\text{погл}} = \frac{mc}{8\pi^2 e^2} \frac{v_{\text{max}}^{\text{погл}}}{(v_{\text{max}}^{\text{исп}})^3} \frac{G'}{G''} = 1,51 \frac{G'}{G''} \frac{v_{\text{max}}^{\text{погл}}}{(v_{\text{max}}^{\text{исп}})^3}, \quad (8)$$

где  $\tau$  — в сек,  $v_{\text{max}}$  — в  $\text{см}^{-1}$ .

Кроме рассмотренных соотношений, в некоторых случаях может оказаться полезной связь силы осциллятора с показателем преломления газа  $n(v)$ <sup>11,7,16,21,132,169,184</sup> и поляризуемостью<sup>7,11,35</sup>. Так, для холодного газа при  $v$ , меньших длинноволнового порога поглощения, имеем:

$$n^2(v) - 1 \simeq \frac{ne^2}{\pi mc^2} \sum_i \frac{f_i^{\text{погл}}}{(v_i^{\text{погл}})^2 - v^2} + \frac{1}{\pi^2} \int \frac{h(\omega) d\omega}{\omega^2 - v^2}, \quad (9)$$

где суммирование ведется по отдельным полосам дискретного спектра и интегрирование — по непрерывному спектру. При этом для отдельных колебательных полос электронной системы

$$f_i^{\text{погл}} \equiv f_e^{\text{погл}} \frac{v_{v', v''}}{v_{e \text{ max}}^{\text{погл}}} \cdot q_{v', v''},$$

где  $v_{v', v''}$  — волновое число колебательного перехода,  $v_{e \text{ max}}^{\text{погл}}$  — волновое число, соответствующее максимуму поглощения в данной электронной системе.

Предыдущие формулы справедливы, если полную вероятность перехода можно представить как произведение электронной, колебательной и вращательной вероятностей. Последнее, строго говоря, неверно, так как электронные волновые функции зависят от межъядерного расстояния  $r$  и, следовательно, вероятность перехода в электронно-колебательной полосе пропорциональна

$$\left| \int \psi_{v'}(r) \psi_{v''}(r) R_e(r) dr \right|^2.$$

Фрейзером<sup>13,2</sup> показано, что даже в этом случае разделение возможно, но  $R_e^2$  следует считать функцией от  $v$  (соответственно от межъядерного расстояния  $r_{v', v''}$ , при котором происходит переход по принципу Франка — Кондона при волновом числе  $v$ , — так называемой  $r$ -центроиды). Вместе с тем (5) становится неверным;  $f_e^{\text{погл}}$ , определенное по (4), уже не является постоянной характеристикой электронного перехода

в целом, так как  $\int k(\nu) d\nu$ , вообще говоря, не остается постоянным, например, при изменении температуры и т. д. Иногда за основное определение  $f_e^{\text{погл}}$  принимают формулу (5); тогда говорят о зависимости  $f_e^{\text{погл}}$  от  $\nu$ .

Поскольку, по мнению автора, вопрос о существовании резкой зависимости  $R_e^2(\nu)$  исследован недостаточно (см. обсуждение экспериментальных результатов), в дальнейшем везде принимается  $R_e^2(\nu) = \text{const}$ .

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СИЛ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

За исключением простейших случаев, в теоретических расчетах сил осцилляторов приходится прибегать к приближенным волновым функциям. В частности, обычно делается существенное допущение, что полная волновая функция молекулы (или атома) может быть представлена как линейная комбинация произведений одноэлектронных  $\psi$ -функций. Состояние, описываемое каждой из таких  $\psi$ -функций, называется электронной орбитой (орбитальное приближение)<sup>7, 26-28</sup>.

Вследствие осциллирующего характера волновых функций силы осцилляторов обычно весьма сильно зависят от применяемых допущений, так что подсчет  $f_e$  для одного и того же электронного перехода разными методами может приводить к отклонениям в десятки раз. Поэтому данные теоретических подсчетов, обычно весьма трудоемких, до сих пор следует рассматривать в большинстве случаев как ориентировочные и требующие экспериментального подтверждения.

С качественной точки зрения весьма ценной является классификация электронных переходов, предложенная Малликеном<sup>7, 60, 86</sup>. Следует различать, во-первых, переходы ридберговских молекулярных серий, при которых электрон переходит на возбужденную молекулярную орбиту, близкую к атомной. Интенсивность их обычно велика, и силы осцилляторов могут быть подсчитаны сравнительно точно. Во-вторых, переходы внешних (валентных) электронов между собственно молекулярными орбитами; вероятность таких переходов обращается в нуль при бесконечном разведении ядер. Существуют два метода орбитальных приближений<sup>7, 27</sup>: полная электронная волновая функция строится с учетом свойств симметрии и полного спина молекулы, как линейная комбинация произведений волновых функций составляющих атомов; последние обычно находятся в орбитальном приближении (АО-метод)<sup>7, 26, 28, 29, 36</sup>; либо за основу берутся одноэлектронные  $\psi$ -функции, описывающие состояние электрона в молекуле, являющиеся обычно линейной комбинацией атомных орбитальных функций. Полная молекулярная волновая функция представляется в виде линейной комбинации произведений молекулярных орбитальных функций (LCAO MO-метод)<sup>7, 26, 27, 19, 20</sup>. Конкретные расчеты обычно являются модификациями того или другого метода. С применением их можно ознакомиться в<sup>7, 30, 71, 37, 220-222</sup>.

Среди орбитальных переходов валентного типа Малликен различает переходы с основного состояния ( $N$ ) на возбужденное ( $V$ ), близкие к ридберговским (иногда являющиеся просто низшими членами молекулярных серий Ридберга), имеющие обычно большую интенсивность ( $NV$ -переходы). С точки зрения АО-метода состояние  $V$  соответствует ионной структуре исходных атомных волновых функций при больших разведениях ядер. Обычно к этому типу относятся параллельные  $\Sigma - \Sigma$ -переходы. Для  $NV$ -переходов выводятся оценочные формулы<sup>7</sup>: для переходов, подобных  $NV$ -переходам в  $H_2$ ,

$$R_e \approx \frac{r}{\sqrt{2(1-S^2)}} \text{ (LCAO MO),} \quad (10)$$

$$R_e \approx \frac{Sr}{\sqrt{1-S^4}} \text{ (АО)}, \quad (11)$$

и для переходов, подобных  $NV$ -переходам в  $H_2^+$ ,

$$R_e \approx \frac{r}{2\sqrt{1-S^2}} \text{ (АО и LCAO MO)}, \quad (12)$$

где  $r$  — расстояние между ядрами  $A$  и  $B$  и  $S$  — интеграл перекрытия обеих исходных атомных одноэлектронных волновых функций,

$$S(r) = \left| \int \Psi_A(V) \Psi_B(V) dV \right|.$$

При больших  $r$  следует применять (11), при малых — (10). В связи с вычислением  $S$  и других молекулярных величин полезны таблицы молекулярных интегралов<sup>33, 34</sup>.

Наконец, можно выделить так называемые  $NQ$ -переходы, значительно менее интенсивные, чем  $NV$ , обусловленные переходом электрона между несвязывающей  $\pi$ -орбиталью и связывающей или отталкивательной  $\sigma$ -орбиталью<sup>7, 26</sup>, — обычно сюда относят перпендикулярные переходы  $\Sigma - \Pi$ . Малая их интенсивность объясняется тем, что в объединенном атоме (т. е. атоме, заряд ядра которого равен сумме зарядов ядер составляющих атомов) переход  $nrs - nrl$  является запрещенным. С точки зрения АО-метода состоянию  $Q$  соответствуют исходные волновые функции нейтральных атомов. Не все переходы валентных электронов относятся к типу  $NV$  или  $NQ$ ; так, к ним нельзя относить переходы, сильные в объединенном атоме, если молекулярные орбиты внешних электронов  $V$ - и  $Q$ -состояний близки к атомным орбитам последнего. Переходы  $NV$  и  $NQ$  представляют наибольший практический интерес, так как попадают в видимую и ультрафиолетовую области спектра.

В связи с оценкой сил осцилляторов отметим теоретическую работу тер-Хаара<sup>32</sup>, устанавливающую следующее «правило сумм» для одноэлектронных переходов. Если  $\lambda$  — орбитальное квантовое число,  $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ , соответствующее  $\sigma, \pi, \delta, \dots$ -состояниям, причем по правилам отбора  $\Delta\lambda = 0, \pm 1$ , то

$$\sum_{\Delta\lambda=\pm 1} f_e = \frac{1 \pm \lambda}{3}, \quad \sum_{\Delta\lambda=0} f_e = \frac{1}{3}, \quad (13)$$

где суммирование ведется по всем переходам электрона с данной молекулярной орбиты на все остальные. При этом отдельные силы осцилляторов могут быть как положительными (в поглощении), так и отрицательными (в испускании).

В таблице I приведены теоретически вычисленные силы осцилляторов с указанием использованного метода и соответствующей литературы.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

Экспериментальные значения сил осцилляторов часто весьма неопределенны. Причиной являются следующие принципиальные трудности. При экспериментальном определении  $k(\nu)$  в соответствии с формулой (1) существенное значение имеют разрешающая способность прибора и наличие вращательной структуры полос<sup>10</sup>. В максимумах вращательных линий при не слишком малых  $l$  происходит полное поглощение, поэтому

Таблица I

Теоретические силы осцилляторов двухатомных молекул<sup>а</sup>

Молекула	Переход	Принятое $r_e$ (Å)	Принятое $\nu_{\text{погл}}$	Расчетное $\nu_{\text{погл}}$	Метод	$f_e$ погл	Литература	Примечания
H <sub>2</sub>	$B^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$	0,74	99	98	МО	0,24	7	г
	полосы Лаймана	0,74	99		МО	0,18	39	в
		0,74	99		АО	0,21	7	
		0,74	99		б	0,58	7	
	$C^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$	0,74	104	106	МО	0,38	7	г
	полосы Вернера	0,74	104		МО	0,42	39	в
	$3\Sigma_g^+ - 3\Sigma_u^+$ континуум	0,74	104		АО ж	0,37	7 7, 40-43, 223	Переход в нижнее отталкивательное состояние; $R_e^2(r)$ и испускательная способность
H <sub>2</sub>	$2p\sigma_u - 1s\sigma_g$	1,06	100		с	0,3	6 44, 59, 60, 65, 66	Верхнее состояние отталкивательное Коэфф. непрерывного поглощения и испускательная способность <sup>66, 176</sup> при различных $T$ и $\nu$
	$2p\sigma_u - 1s\sigma_g$	1,59	45,5		к, п, в, л	0,29		Верхнее состояние отталкивательное
	$2p\pi_u - 1s\sigma_g$	1,59	114			0,48		В верхнем состоянии небольшой минимум энергии
	$3p\sigma_u - 1s\sigma_g$	1,59	143			$4,1 \cdot 10^{-3}$		Верхнее состояние отталкивательное
	$3d\pi_g - 1s\sigma_g$	1,59	148			$7,6 \cdot 10^{-7}$		Оба состояния отталкивательные
	$4p\sigma_u - 1s\sigma_g$	1,59	168			$1,55 \cdot 10^{-3}$		
	$4f\sigma_u - 1s\sigma_g$	1,59	170			$4,4 \cdot 10^{-4}$		
	$2s\sigma_g - 2p\sigma_u$	1,59	83,0			0,10		
	$3d\sigma_g - 2p\sigma_u$	1,59	93,4			0,29	44, 87, 45-49, 35, 50-53, 56, 58	В верхнем состоянии небольшой минимум энергии
	$3d\pi_g - 2p\sigma_u$	1,59	102			0,28	}	Оба состояния отталкивательные
	$3s\sigma_g - 2p\sigma_u$	1,59	117			0,016		
	$2s\sigma_g - 2p\pi_u$	1,59	14,7			0,15		
	$3d\sigma_g - 2p\pi_u$	1,59	28,0			0,10		В обоих состояниях небольшой минимум энергии

Продолжение табл. I

Молекула	Переход	Принятые $r_e$ (Å)	Принятые $\nu_{\text{погл}}$ тах	Расчетное $\nu_{\text{погл}}$ тах	Метод	$f_e$ полн	Литература	Примечания
$\text{H}_2^+$	$3d\pi_g - 2p\pi_u$	1,59	34,0			0,31		Верхнее состояние отталкивательное Оба состояния отталкивательные В <sup>35</sup> также расчет поляризуемости
	$3s\sigma_g - 2p\pi_u$	1,59	48,7			$\sim 3,8 \cdot 10^{-4}$		
	$3d\pi_g - 3p\sigma_u$	1,59	5,10			$\sim 0,15$		
	$4p\sigma_u - 3d\pi_g$	1,59	20,5			$\sim 0,016$		
	$4f\sigma_u - 3d\pi_g$	1,59	21,9			$\sim 0,15$		
	Фотоионизация $1s\sigma_g, 2s\sigma_g, 3s\sigma_g$						46, 35	
$\text{HeH}^{++}$	$2p\sigma - 1s\sigma^u$	1,59	251		ж, и к, н	0,053		В верхнем состоянии небольшой минимум энергии Оба состояния отталкивательные Верхнее состояние отталкивательное, нижнее — с небольшим минимумом потенциальной энергии Оба состояния отталкивательные
	$2p\pi - 1s\sigma$	1,59	332			0,30		
	$2s\sigma - 1s\sigma$	1,59	350			0,051		
	$3d\sigma - 1s\sigma$	1,59	364			0,074		
	$2p\pi - 2p\sigma$	1,59	81,2			0,13	87,	
	$2s\sigma - 2p\sigma$	1,59	99			0,013	61-64, 67	
	$3d\sigma - 2p\sigma$	1,59	113			0,31	54, 55, 57, 238	
	$2s\sigma - 2p\pi$	1,59	17,9			0,063		
	$3d\sigma - 2p\pi$	1,59	31,8			0,049		
	$3d\sigma - 2s\sigma$	1,59	13,9			$4,4 \cdot 10^{-3}$		
HJ	$1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$	1,60	78		МО	0,96	7	б
	$3,1\Pi - X^1\Sigma^+$	1,604		48	МО	0,10	6, 7	
		1,604			АО	0,057	7	
HBr	$3,1\Pi - X^1\Sigma^+$	1,414		55	МО	0,113	6, 7	
		1,414			АО	0,057	7	
HCl	$3,1\Pi - X^1\Sigma^+$	1,275		62 (')	МО	0,12	6, 7	
		1,275			АО	0,059	7	
HF	$3,1\Pi - X^1\Sigma^+$	0,917		70 (')	МО	0,059	7	
		0,917			АО	0,015	7	
$\text{J}_2$	$1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$	2,66	56		МО	1,21	7	д
	$3,1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$	2,667		18,5 (см <sup>84</sup> )	МО	$1,9 \cdot 10^{-2}$	7	
		2,667			АО	$4,8 \cdot 10^{-3}$	7	



Продолжение табл. I

Молекула	Переход	Принятое $r_e$ (Å)	Принятое $\nu_{\text{погл}}$ max	Расчетное $\nu_{\text{погл}}$ max	Метод	$f_e$ погл	Литература	Примечания
Br <sub>2</sub>	$1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$	2,28	(64)		МО	1,00	7	д
	$3,1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$	2,284		23 (см. 81)	МО	$2,1 \cdot 10^{-2}$	6, 7	
		2,284			АО	$6,0 \cdot 10^{-3}$	7	
Cl <sub>2</sub>	$1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$	1,98	(72)		МО	0,83	7	д
	$3,1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$	1,983		31 (см. 81)	МО	$2,1 \cdot 10^{-2}$	7	и
		1,983			АО	$4,7 \cdot 10^{-3}$	7	
F <sub>2</sub>	$1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$	1,435	(80)?		МО	0,45	7	д
	$3,1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$	1,435		34,5 (см. 84)	МО	$2,2 \cdot 10^{-3}$	6, 7	и
		1,435			АО	$2,2 \cdot 10^{-4}$	7	
BH	$A^1\Pi - X^1\Sigma^+$	1,232		22	МО и АО м	0,07—0,12	220	
CH	$A^2\Delta - X^2\Pi$	1,12		23	АО, МО	0,0018	72	В соответствии с экспериментальным $f_e$ погл (ОН) = $1,2 \cdot 10^{-3}$  См. также обсуждение в 78 См. также 176
					МО и АО м	0,010—0,014	220	
		1,118	23,2		3	0,008	73	
	$B^2\Sigma^- - X^2\Pi$	1,12		27,2	МО и АО м	0,002	74	
	$C^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	1,12		30,4	МО и АО м	0,008—0,018	220	
NH					МО и АО м	0,007—0,010	220	
	$A^3\Pi - X^3\Sigma^-$	1,04		30	АО, МО	0,0029	72	В соответствии с экспериментальным $f_e$ погл (ОН) = $1,2 \cdot 10^{-3}$
		1,04			МО, АО м	0,009—0,019	220	
OH	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	0,971		33	МО	$4,3 \cdot 10^{-3}$	7	и
		0,971			АО	$6,1 \cdot 10^{-4}$	7	
		0,971			МО, АО м	$2 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-3}$	220	
		0,971			МО, АО м	$\sim 0,1$	220	
		-			АО м			
B <sub>2</sub>	$A^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$	1,59	30,6	30	з	0,077	68	Без учета гибридизации

Продолжение табл. I

Молекула	Переход	Принятое $r_e$ (А)	Принятое $\nu_{\text{полгл}}$ max	Расчетное $\nu_{\text{полгл}}$ max	Метод	$f_e$ полгл	Литература	Примечания
C <sub>2</sub>	$A^3\Pi_g - X^3\Pi_{ug}$ Полосы Свана	1,29	19	20	з	0,029	77	Без гибридизации и ортогонализации В различных приближениях $f_e$ полгл = 0,02 — —0,3; к в
		1,31	19,4		МО	0,13	78	
		1,31	19,4		МО АО, МО	0,18 0,075	79, 80 72	
	$c^1\Pi_g - b^1\Pi_u$ , Система Деландр— Д'Азамбуха	1,29	26	26	з	0,039	77	В соответствии с экспериментальным $f_e$ полгл(CN) = = 0,081 и. Ортогонализация и гибридизация Без ортогонализации и гибридизации В различных приближениях $f_e$ полгл = 0,03 — 0,4; к в
		1,32	26		МО	0,17	78	
		1,32	26		МО	0,23	79, 80	
Li <sub>2</sub>	$A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$	2,65		15	МО	~0,51	71	п, к в
		2,65			МО	~0,49	71	
	$B^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$	2,65		21	МО	~1,00	71	п, к в
		2,65			МО	~0,65	71	
N <sub>2</sub>	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ , II положительная система	1,18	30	32	з	0,033	77	
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ , I отрицательная система	1,117	26	26	МО <sup>e</sup>	0,04	82	Ср. также <sup>176</sup> В различных приближениях $f_e$ полгл = 0,025 — —0,3; к в
		1,117	25,5		МО	0,12	78	
		1,117	25,5		МО	0,18	79, 80	
Na <sub>2</sub>	$A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$	3,08	14,7	16	з	0,039	68	} Без учета гибридизации
		1,78	14,7		з	0,26	69	
		~3,08	14,7		МО	~0,2	70	
								В пределах $f_e$ полгл = 0,03 — —0,6; в, п, к

Продолжение табл. I

Молекула	Переход	Принятое $r_e(\text{Å})$	Принятое $\nu_{\text{полгл}}$ max	Расчетное $\nu_{\text{полгл}}$ max	Метод	$f_e$ полгл	Литература	Примечания
$O_2$	$B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$	1,20	69	69	МО	0,27	7	д; ср. также 176
	система Шумана—Рунге	1,21	69		МО	0,01—0,9	83	Различные МО-приближения

## Примечания:

а) При малом относительном сдвиге потенциальных кривых  $\nu_{\text{полгл}}^{\text{полгл}}$  найдено с помощью <sup>6</sup> в предположении гармонического осциллятора по принципу Франка—Кондона; при большом—с использованием вычисленных значений факторов Франка—Кондона <sup>1-3</sup>. В круглых скобках— $\nu_{\text{полгл}}^{\text{полгл}}$  ненаблюдаемых спектров. Везде  $\nu_{\text{полгл}}^{\text{полгл}}$  в  $10^3 \text{ см}^{-1}$ . б) По формуле  $R_e = (R_e^{\text{AO}} + R_e^{\text{MO}})/2$ , где  $R_e^{\text{MO}}$  и  $R_e^{\text{AO}}$  из (10) и (11). в) По дипольной скорости (3а). г) В <sup>7</sup>—сравнение с экспериментальными данными по дисперсии и поляризуемости. д) По формуле  $R_e = R_e^{\text{MO}}/2$ , где  $R_e^{\text{MO}}$  из (10). е) По формуле (12). ж) Точные двухцентровые волновые функции. з) Одноэлектронное приближение типа  $H_2^+$ . и) Расчет при различных  $r$ . к) Сравнение с  $f_e$  полгл (LCAO MO), подсчитанным в различных приближениях. л) Для перпендикулярных переходов—сильная зависимость  $R_e^2(r)$ . м) АО с дальнейшим учетом предложенного Холей «межатомного корреляционного взаимодействия». н) В работе <sup>64</sup> приводится электронная вероятность перехода  $2p\sigma - 1s\sigma$ ,  $He^{++} + H \rightarrow He^+ + H^+ + h\nu$  в зависимости от  $\nu$ .

при малой разрешающей способности изменение интенсивности прошедшего излучения в зависимости от давления  $p$  и  $l$  определяется участками с минимальным  $k(\nu)$ , и

$$-\frac{1}{l} \ln \left[ \frac{I_\nu}{I_{\nu_0}} \right]_{\text{ср}}$$

может оказаться меньше  $(1/l) k_{\text{ср}}(\nu)$  в десятки раз. Считать

$$(e^{-\xi k(\nu) l})_{\text{ср}} \approx e^{-\xi k_{\text{ср}}(\nu) l} \quad (1a)$$

можно только при перекрытии вращательных линий, когда результирующий спектр является сплошным, либо же при таких малых  $l$ , что даже в максимумах вращательных линий

$$\xi k_{\text{вращ}}^{\text{вращ}}(\nu) l \ll 1, \quad (14)$$

так что

$$\left( \frac{I_\nu}{I_{\nu_0}} \right)_{\text{ср}} \approx \xi k_{\text{ср}}(\nu) l. \quad (16)$$

В последнем случае (отсутствие самопоглощения) (7) также упрощается и переходит в

$$I_\nu \approx B_\nu \xi k(\nu) l. \quad (7a)$$

При рассмотрении испускания в некотором интервале  $\Delta\nu$  подставлять в (7) и (7a) вместо  $k(\nu)$  среднее значение (6) <sup>4, 5, 12</sup> можно только при перекрытии вращательных линий или при  $l$ , удовлетворяющих (14). Нетрудно

также убедиться<sup>11, 2</sup>, что при выполнении (14) интенсивности света, поглощенного или испущенного в колебательной полосе, соответственно

$$I_{\nu', \nu''}^{\text{полн}} = D'' n'' R_e^2 q_{\nu', \nu''} \nu_{\nu'}, \nu'' G', \quad (1b)$$

$$I_{\nu', \nu''}^{\text{исп}} = D' n' R_e^2 q_{\nu', \nu''} \nu_{\nu'}^{\text{н}} \nu_{\nu''}^{\text{н}} G'', \quad (7b)$$

где  $D'$  и  $D''$  — постоянные множители, зависящие от выбора системы единиц и геометрических характеристик экспериментальной установки;  $n''$  и  $n'$  — соответственно концентрации поглощающих и излучающих молекул.

Электронную силу осциллятора можно определить, измеряя коэффициент поглощения в отдельной вращательной линии, если известны колебательные и вращательные вероятности перехода. Так как разрешающая способность обычно недостаточна для выделения отдельных участков вращательной линии, при таких измерениях приходится вводить существенные поправки<sup>10</sup>. Примеры, связанные с этим расчетом, можно найти в<sup>160, 177, 17</sup> (в последней работе мы повторили численные расчеты, учитывающие недостаточную разрешающую способность, с тем же результатом).

В некоторых случаях  $f_e^{\text{полн}}$  может быть получена из измерений с малым разрешением, если известна точная относительная интенсивность и контур вращательных линий<sup>88, 226</sup>. Но при этом нужно знать ударную полусириу линии и расположение вращательных линий. Попытки добиться перекрытия вращательных линий, добавляя уширяющий газ при высоком давлении, могут оказаться неудачными: так, в работе Вебера и Пеннера<sup>89</sup> по определению  $f_e^{\text{полн}}$   $\gamma$ -системы NO добавлялся He при давлении в несколько десятков атмосфер; любопытно, что закон Бэра, т. е. линейность функции

$$\varphi(\rho l) = - \int \lg \left[ \frac{I_{\nu}}{I_{\nu_0}} \right]_{\text{ср}} d\nu,$$

где интеграл брался по колебательной полосе, выполнялся. Тем не менее, прямые  $\varphi(x)$  не проходят через начало координат, а это значит, что перекрытие вращательных линий не достигнуто и действительная сила осциллятора может быть во много раз больше, чем полученное значение  $f_e^{\text{полн}} = 0,0025$  (ср. <sup>88, 226</sup>). Затруднительно также использовать закон Бэра при малых значениях  $\rho l$ , при которых выполняется (14), из-за весьма слабого поглощения.

В работах<sup>100, 114, 115, 125, 131, 150</sup> и др. при измерении коэффициента поглощения непрерывного спектра (фотоионизации, фотодиссоциации) используется источник света с линейчатым спектром. Однако измерения производятся также на участках, где на непрерывный спектр накладываются дискретные полосы. На этих участках, естественно, наблюдается резкий разброс результатов измерений, из которых невозможно получить истинную величину коэффициента поглощения.

Очевидно, непосредственное измерение интенсивности излучения газов в разряде практически вряд ли возможно использовать для определения  $f_e$ , так как неизвестны концентрации возбужденных молекул, тем более, что система может не находиться в состоянии термодинамического равновесия.

При обработке результатов измерений поглощения и излучения газов, нагретых до высоких температур в ударных трубах<sup>5, 81, 37</sup>, обычно предполагается полное перекрытие вращательных линий из-за ударного и доплеровского уширений или выполнение (14), что, однако, не всегда

может иметь место. Главной трудностью является то, что при этом обычно измеряется излучение смеси компонент и одна и та же результирующая интенсивность может быть получена при весьма широком выборе отдельных сил осцилляторов. Кроме того, при измерении в отраженных ударных волнах, в силу трудностей учета потерь энергии при неупругом отражении, температура излучающих газов известна с погрешностью, которая может приводить к ошибкам в  $f_e$  в несколько раз из-за резкой температурной зависимости концентраций компонент и сечений поглощения. Специальное исследование требуется также для выяснения наличия термодинамического равновесия.

Не является достаточно надежным и определение  $f_e$  по времени жизни  $\tau$  верхнего электронного состояния. Процесс перехода в нижнее состояние может быть каскадным, в зависимости от тех или иных условий возбуждения. В этом случае будет измерено одно из времен, относящихся к переходам между различными электронными состояниями, — если только вообще можно выделить время, соответствующее одному из электронных состояний.

Пренебрежение вращательной структурой колебательных полос может приводить к серьезным ошибкам при измерении как абсолютных, так и относительных интенсивностей, в частности, при экспериментальном определении  $R_e^2(\nu)$ -зависимости с помощью формул (1в) и (76). Отметим, что данные Никольса<sup>22</sup> о резкой зависимости  $R_e^2(\nu)$  для полос Шумана—Рунге молекулы  $O_2$  основаны на ошибочных измерениях Дичборна и Хедла<sup>17, 23, 12</sup>. Неясно, в какой мере сказывается влияние вращательной структуры полос и в других случаях:  $\gamma$ -системы  $NO$ <sup>14</sup>, I положительной системы  $N_2$ <sup>24</sup> и др. В частности, отметим недоступную нам работу<sup>15</sup>, где выражаются сомнения в правильности теоретических и экспериментальных данных для I положительной системы  $N_2$  (ср. также<sup>136</sup>).

Таким образом, очевидно, несмотря на решающее значение экспериментального измерения  $f_e$ , в каждом случае необходим тщательный анализ условий опыта с привлечением теоретических данных. Рассмотрим кратко основные экспериментальные результаты для отдельных молекул.

**К и с л о р о д.**  $O_2$ . Поглощающей системой в видимой и ультрафиолетовой областях спектра является система Шумана—Рунге, основная часть которой при низких температурах приходится на непрерывный спектр фотодиссоциации. Поэтому сравнительно нетрудно получить полную величину  $\int k(\nu) d\nu$ , что дает силу осциллятора  $f_e^{полн} = 0,16^{103}$ . На основании работы Дичборна и Хедла<sup>17</sup>, измеривших силы осцилляторов колебательных полос системы Шумана—Рунге, Никольс<sup>22</sup> дал зависимость  $R_e^2(\nu)$ . Однако данные Дичборна и Хедла<sup>17, 120</sup> для дискретной области спектра являются ошибочными как по абсолютной, так и по относительной величине<sup>12, 23</sup> (см. также примечание на стр. 63). Бетке<sup>23</sup> измерил силу осциллятора полос Шумана—Рунге в поглощении, добавляя аргон при общем давлении до 125 ат, и получил, в соответствии с (5), из силы осциллятора полосы (0, 0) ( $\nu \sim 49\,400\text{ см}^{-1}$ ) —  $f_e^{полн} = 0,16$ . При увеличении  $\nu$ , т. е. переходе к большим  $\nu'$ , вычисление  $f_e^{полн}$  дало уменьшающиеся значения, вплоть до  $\nu' = 15$ , для которого  $f_e^{полн}$  падает в четыре раза.

Это изменение  $f_e^{полн}$ , по-видимому, обусловлено использованием неточных факторов Франка—Кондона\*), так как при еще больших  $\nu$ , соответ-

\*) Возможно, это — следствие непригодности морзевской модели для потенциальной кривой верхнего состояния. (Ср. также таблицу факторов Франка—Кондона<sup>117, 234</sup>.)

ствующих области фотодиссоциации,  $f_e^{\text{полгл}} \approx 0,16$ . Присоединяя сюда измерения по поглощению<sup>121</sup> и излучению<sup>5, 12, 234</sup> в ударной трубе, получим наиболее вероятную зависимость  $R_e^2(\nu)$ , представленную на рис. 3\*). Ссылки<sup>90-130</sup> дают перечень работ, посвященных абсолютным измерениям интенсивности в  $O_2$  \*\*). В<sup>16, 124</sup> непосредственно измеряется показатель преломления в области  $\lambda=5900-1920 \text{ \AA}$  и подбирается эмпирическая формула типа (9) с  $f_1=4,0 \cdot 10^{-5}$ ,  $(\nu)_{\text{max}}^{(1)} \sim 52\,600 \text{ см}^{-1}$  (переход  $\nu''=0 \rightarrow \nu'=5$  системы Шумана—Рунге);  $f_2=0,202$ ,  $\nu_{\text{max}}^{(2)} \sim 68\,200 \text{ см}^{-1}$  (континуум Шумана—Рунге);  $f_3=5,93$ ,  $\nu_{\text{max}}^{(3)} \sim 184\,000 \text{ см}^{-1}$  (ионизационный континуум). В<sup>90</sup> представлен теоретический расчет коэффициента поглощения континуума Шумана—Рунге, в остальных работах измеряется коэффициент поглощения в ультра- и крайнем ультрафиолете (см. таблицу II).

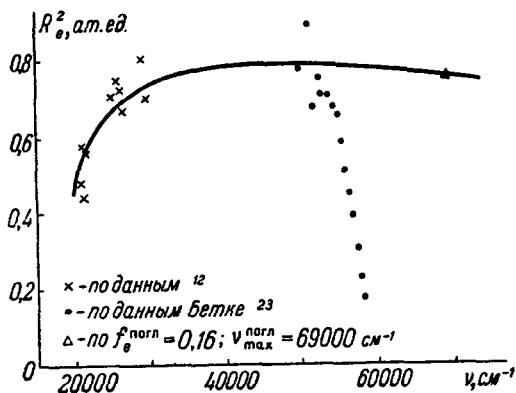


Рис. 3. Зависимость квадрата электронного момента перехода в системе Шумана—Рунге молекулы  $O_2$  (в атомных единицах) от волнового числа.

Азот,  $N_2$ . Наиболее известными системами азота являются: I положительная (для которой, однако, нет ни теоретических, ни достоверных экспериментальных данных по интенсивностям); II положительная; системы Лаймана—Бёрджа—Хопфильда и Вегарда—Каплана. Силы осцилляторов последних трех систем определяются из экспериментальных времен жизни  $\tau$ . В<sup>140</sup> измеренное  $\tau$

для  $N_2(2^+)$  и иона  $N_2^+(1^-)$  в целях исключения возможности каскадного процесса экстраполировано к энергии возбуждающего электронного пучка, соответствующей порогу возбуждения рассматриваемых электронных уровней, однако авторы отмечают недостаточную надежность такой экстраполяции. В<sup>132</sup> из данных по дисперсии оценивается сила осциллятора ионизационного континуума. В<sup>5, 130</sup> производятся измерения излучения воздуха в ударной волне, но эти данные недостаточны для окончательного суждения о силе осцилляторов. Большое число работ посвящено измерению коэффициента поглощения в крайнем ультрафиолете (см. таблицу II). В<sup>138</sup> измеряется коэффициент поглощения в интервале  $\lambda=1000-150 \text{ \AA}$  и сопоставляются данные предыдущих работ. Очень грубая оценка<sup>141, 144</sup> сил осцилляторов запрещенных переходов может быть сделана по величине  $pl$ , необходимой для возможности фотографирования запрещенных электронных полос в поглощении. Отметим также работу Робэна и др.<sup>235</sup> по измерению коэффициента поглощения азота при  $\lambda \sim 2000-3000 \text{ \AA}$  при давлении  $\sim 500 \text{ ат}$ .

О к с и с аз о т а, NO. Измеряя поглощение в колебательных полосах NO в смеси с гелием при давлении до  $30 \text{ ат}$ , Вебер и Пеннер<sup>89</sup> получили для  $\gamma$ -системы NO  $f_{e\gamma}^{\text{полгл}} = 0,0025$ . В аналогичной работе Бетке<sup>154</sup>

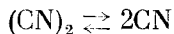
\*) Более свежие данные по абсолютным значениям  $R_e^2(\nu)$  имеются в<sup>232</sup>.

\*\*) Следует выделить работы Мейера<sup>96</sup>, Хейлперна<sup>97</sup>, Германа<sup>99</sup>, Робэна<sup>118, 240</sup> и серию работ Дианова—Клокова<sup>98</sup>, где рассматривается изменение коэффициента поглощения в запрещенных электронных переходах при увеличении давления и переходе к жидкому состоянию  $O_2$ .

получено  $f_{e\beta}^{\text{полгл}} = 0,0015$ ,  $f_{e\gamma}^{\text{полгл}} = 0,0024$  (добавлялся аргон при общем давлении до 60 ат). Бетке измерил также интенсивность полос, возникающих при наложении  $\gamma$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ - и  $\epsilon$ -систем. Принимая данные им силы осцилляторов и вычисляя факторы Франка — Кондона для  $\delta$ - и  $\epsilon$ -систем с помощью волновых функций гармонического осциллятора, получим из его измерений  $f_{e\delta}^{\text{полгл}} \sim f_{e\epsilon}^{\text{полгл}} \sim 0,02$ . Однако, несмотря на значительное давление, как уже отмечалось, по-видимому, полное перекрытие вращательных линий не было достигнуто, поэтому действительные силы осцилляторов могут быть много больше. Еркивич<sup>88</sup>, используя измерения интенсивности прибором с малой разрешающей способностью, из расчета истинного контура полосы  $k(\nu)$  получил оценку  $f_{e\gamma}^{\text{полгл}} \sim 0,04$ . Более поздняя работа Еркивича<sup>226</sup> содержит взаимно исключающие друг друга данные, противоречащие также первой работе<sup>88</sup>: в таблицах его статьи приведены значения  $R_e \sim (0,11-0,14)$  ат. ед. соответственно для  $\beta$ - и  $\gamma$ -систем, что дает силу осциллятора  $\sim 0,002-0,003$  для каждой из них. В то же время в тексте и на графике дается значение  $R_e \sim 0,7$  ат. ед. для  $\beta$ -системы, что соответствует силе осциллятора  $\sim 0,1$ .

Из данных по ударной волне<sup>5</sup> (рис. 15, а и б) следует  $f_{e\beta}^{\text{полгл}} \simeq 0,025^*$  (определяя силу осциллятора как  $f_e = 8\pi^2 mc R_e^2 G' \nu / 3h$ , Кек и др.<sup>5</sup> получили  $f_{e\beta} = 0,006 \pm 0,002$  в интервале  $\lambda = 3500-5000$  Å). По-видимому, это значение является наиболее разумным. Пренебрегая вращательной структурой, получим по данным Бетке  $f_{e\beta}^{\text{полгл}}/f_{e\gamma}^{\text{полгл}} = 0,6$ , по данным же Мармо<sup>147</sup> по отношению интенсивностей полос  $\gamma$ - и  $\beta$ -систем  $f_{e\beta}^{\text{полгл}}/f_{e\gamma}^{\text{полгл}} = 4$ . Учитывая эти и предыдущие результаты, а также результаты сравнения с данными<sup>5</sup>, по-видимому, следует принять ориентировочно  $f_{e\gamma}^{\text{полгл}} \lesssim 10^{-2}$ .

**Р а д и к а л C N.** Измерение силы осциллятора фиолетовой системы CN выполнено Уайтом<sup>160</sup>, который измерял поглощение во вращательных линиях фиолетовой системы CN, полученного в кратковременном разряде в  $C_2N_2$ , и нашел  $f_e^{\text{полгл}} = 0,1-0,026$ . Концентрации CN рассчитывались в предположении полной диссоциации  $C_2N_2$ . Неопределенность здесь обусловлена возможностью разложения CN во время опыта, что могло привести к завышению концентраций CN и соответственно к завышению значения  $f_e^{\text{полгл}}$ . Уайт также исследовал реакцию

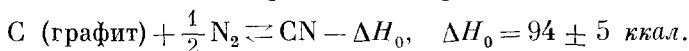


в электрической печи при температуре 1500° К и определил с помощью найденного в предыдущей работе  $f_e^{\text{полгл}}$  энергию диссоциации  $D(C_2N_2) = 146-138$  ккал. Наоборот, задавшись энергией диссоциации  $D(C_2N_2) = 145$  ккал<sup>165</sup>, выбранной в соответствии с термодимическими данными<sup>165</sup> и  $D(CO) = 11,11$  эв,  $D(N_2) = 9,76$  эв,  $D(CN) = 7,5$  эв (Шмид, Герё и Земплер<sup>223</sup>), из результатов Уайта можно получить  $f_e^{\text{полгл}} = 0,081$  (ср. также<sup>82</sup>). Затем можно определить ориентировочно силу осциллятора красной системы CN, воспользовавшись измерениями относительной интенсивности испускания при  $T = 2573^\circ$  К полосы (0, 0),  $\nu_{0,0} = 25\,800$  см<sup>-1</sup> фиолетовой системы и (2, 0)<sup>162</sup>,  $\nu_{2,0} = 12\,700$  см<sup>-1</sup> красной системы<sup>161</sup>. Пренебрегая вращательной структурой, применим формулы (5) и (76). Взяв факторы Франка—Кондона из<sup>163, 164</sup>, получим  $(f_e^{\text{полгл}})_{\text{кр}} = 0,0131$   $(f_e^{\text{полгл}})_\phi \simeq 1,1 \cdot 10^{-3}$ ,

\*) При вычислениях мы воспользовались таблицами равновесных концентраций<sup>156</sup>. Расчет велся по формулам (6) и (7).

вопреки оценке  $(f_e^{\text{погл}})_{\text{кр}} \sim (f_e^{\text{погл}})_{\text{ф}}$ , данной Герцбергом<sup>162\*</sup>). Таким образом, выбор сил осцилляторов определяется, в конечном счете, энергией диссоциации CN и  $\text{C}_2\text{N}_2$ .

В последнее время предложено новое значение  $D(\text{CN})=8,1$  эв и соответственно  $D(\text{C}_2\text{N}_2)=116$  ккал (см. дискуссию<sup>166-168, 219</sup>). В основе этого выбора лежит главным образом работа Брюэра, Темплтон и Дженкинса<sup>168</sup>, выполнивших оптические измерения относительной интенсивности испускания в наиболее интенсивном участке фиолетовой полосы (0, 1) CN, находившегося в графитовой трубе в равновесии с определенным количеством азота ( $p_{\text{N}_2} \sim 0,3$  атм). Делалось предположение, что интенсивность испускания в полосе (0, 1) пропорциональна концентрации возбужденных молекул CN (формула (76)). Измерения, произведенные в интервале температур  $T=2500 \div 2900^\circ \text{K}$ , привели к определению теплоты реакции



Принимая  $D(\text{N}_2)=9,76$  эв (225 ккал), теплоту возгонки углерода  $L(\text{C})=7,37$  эв (170 ккал), получим  $D(\text{CN})=8,2 \pm 0,3$  эв. На основании этой работы Гейдон в новом издании своей книги<sup>166</sup> принимает новое значение энергии диссоциации CN и тем самым ставит под сомнение результаты Шмида, Герё и Земплена<sup>223</sup>. Под сомнение также ставится точность экспериментальных измерений Уайта, так как из  $D(\text{C}_2\text{N}_2)=116$  ккал следует  $(f_e^{\text{погл}})_{\text{ф}}=6,5 \cdot 10^{-4}$ . Но это значение  $f_e^{\text{погл}}$  явно противоречит теоретической оценке Малликена<sup>160</sup>, получившего  $(f_e^{\text{погл}})_{\text{ф}} \sim 0,1$ . В то же время, если принять, что, наоборот, первая работа Уайта с  $(f_e^{\text{погл}})_{\text{ф}}$ , согласующимся с теоретической оценкой, верна, становится непонятным, как может быть ошибочной вторая работа, произведенная с той же аппаратурой, при той же разрешающей силе спектральных приборов и примерно той же интенсивности поглощения, причем ошибка в определении  $\int k(\nu) d\nu$  должна была бы быть во второй работе  $\sim$  в  $10^2$  раз.

Существенным недостатком работы Брюэра и др. является предположение о пропорциональности интенсивности испускания и концентрации CN (формула (76)). В силу самопоглощения во вращательных линиях интенсивность испускания изменяется с температурой медленнее, чем концентрация CN, что приводит к завышению энергии диссоциации. Произведенный нами расчет показал, что при  $D(\text{CN})=7,5$  эв,  $(f_e^{\text{погл}})_{\text{ф}}=0,081 \div 0,04$  расчет по приближенной формуле (76) вместо точной формулы (7) как раз приводит к завышению  $D(\text{CN})$  на величину  $\sim 0,7 \div 0,4$  эв соответственно. При этом данные по дублетному расщеплению заимствовались из<sup>160</sup>, ударная полуширина рассчитывалась из газокинетического сечения  $\sigma=\pi r^2$  при  $r=2$  Å. Величина последнего почти не сказывается на окончательном результате, и отливом от случая  $\sigma \sim 0$  можно было бы вообще пренебречь. При  $D(\text{CN})=8,2$  эв  $(f_e^{\text{погл}})_{\text{ф}}=6,5 \cdot 10^{-4}$ , завышение составляет всего  $\sim 0,1$  эв. Таким образом, результаты Брюэра и др. не являются решающими при выборе  $D(\text{CN})$ , хотя определенно свидетельствуют в пользу  $D(\text{CN})=7,5$  эв,  $(f_e^{\text{погл}})_{\text{ф}}=0,081$  и соответственно  $(f_e^{\text{погл}})_{\text{кр}}=1,06 \cdot 10^{-3}$ .

Г и д р о к с и л, ОН. Измерения с ОН производились методом, близким к примененному Уайтом для CN, Авраменко и Кондратьевым<sup>230</sup> и, с более совершенными приборами, Ольденбергом, Рике и Двайером<sup>177, 178</sup>. Спектрографом с высокой разрешающей силой измерялось поглоще-

\* Значение  $(f_e^{\text{погл}})_{\text{кр}}=0,02$ , приведенное в<sup>227</sup> и<sup>229</sup>, получено не экспериментально, а как предположение, основанное на оценке Герцберга и аналогии с другими молекулами.



ние во вращательных линиях полосы (0,0) ОН, концентрация которого в смеси паров воды и кислорода вычислялась теоретически. В<sup>178</sup> производится одновременное нахождение как  $f_e^{\text{погл}}$ , так и теплот различных реакций с образованием ОН при обработке результатов измерений, полученных при различных температурах и концентрациях исходных компонент. Как окончательное значение дается  $f_e^{\text{погл}} = 1,26 \cdot 10^{-3}$ ,  $D(\text{ОН}) = 100,1 \pm 0,9$  ккал (4,34 эв). Дайн<sup>181</sup>, повторивший измерения Ольденберга и др. и получивший в два раза меньшую силу осциллятора, высказал сомнение относительно точности измерений последних (более подробное изложение его работы см. в<sup>227</sup>). Анализируя результаты измерений, он нашел также, что ударное уширение  $a$  (где  $a = \Delta v_{\text{уд}} \sqrt{\ln 2 / \Delta v_{\text{допл}}}$ ) должно быть гораздо меньше значения, полученного Ольденбергом и др. Принимая значение  $D(\text{ОН}) = 103$  ккал<sup>165, 166, 179, 218</sup>, полученное с учетом  $D(\text{ОН})$  при экстраполяции Бэрджа—Шпонер, в методе электронных ударов и др.<sup>166</sup>, и учитывая, что измерения Ольденберга и др. проводились при  $T \sim 1750^\circ \text{K}$ , мы получили бы соответственно измененное значение  $f_e^{\text{погл}} = 5,4 \cdot 10^{-4}$ . Анализируя фотографии разряда в парах воды, Барроу<sup>216, 217</sup> исследовал полосы, которые приписал переходам  $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$  в ОН. Отсюда он нашел энергии колебательных уровней  $A^2\Sigma^+$  от  $v=0$  до уровня с энергией, отличающейся от диссоциационного предела менее чем на  $300 \text{ см}^{-1}$ , откуда следует  $D(\text{ОН}) = 101,3$  ккал. Это значение согласуется с измерениями Ольденберга и др. и является весьма правдоподобным, приводя к значению  $f_e^{\text{погл}} = 8,9 \cdot 10^{-4}$ . Хорнбек<sup>180</sup> на основании спектроскопического наблюдения девяти нижних колебательных уровней ОН, проводя экстраполяцию, получил  $D(\text{ОН}) = 106,7$  ккал. Указанная экстраполяция, однако, является весьма неопределенной (всего до предела диссоциации 19 уровней) и поэтому не может считаться окончательной. Недавно Каррингтоном<sup>182</sup> были проведены повторные измерения в поглощении ОН в пламени с целью разрешить неопределенность в силе осциллятора и ударной ширине. Используя вращательные линии с наибольшей интенсивностью, методом кривой роста он нашел ударный параметр  $a = 0,06 \pm 0,06$  для  $T \sim 2600^\circ \text{K}$ ,  $p = 1 \text{ ат}$ , при молярном составе 60%  $\text{O}_2$ , 20%  $\text{H}_2\text{O}$ , 20%  $\text{CO}_2$ . В то же время по вращательным линиям малой интенсивности, соответствующим линейному участку кривой роста, была определена сила осциллятора  $f_e^{\text{погл}} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ , в пределах ошибок совпавшая со значением Ольденберга и др. При расчете концентраций ОН было принято значение энергии диссоциации, найденное Барроу. Таким образом, значение  $f_e^{\text{погл}} = 1,2 \cdot 10^{-3}$  можно принять за окончательное. Отметим, что оно хорошо согласуется с теоретическими оценками (таблица I).

**Галогены и галогеноводороды.** Существует большое число работ, посвященных измерению коэффициента поглощения в области непрерывных спектров галогенов (таблица II) как в газообразном состоянии, так и в растворах. Сила осциллятора определяется из величины интегрального коэффициента поглощения  $\int k(\nu) d\nu$ . Главной трудностью при этом является то, что непрерывный спектр является результатом наложения нескольких электронных систем, каждой из которых соответствует верхнее электронное состояние с отталкивательной потенциальной кривой. При этом наиболее интенсивными являются переходы, происходящие с нарушением правила сохранения спина,  $^3\Pi - ^1\Sigma_g^+$ . Экспериментальные коэффициенты поглощения отдельных составляющих электронных полос, так же как и анализ потенциальных кривых  $I_2$ , имеются в<sup>186, 190</sup>. Аналогичное обстоятельство имеет место для непрерывных спектров в галогеноводородах, силы осцилляторов которых даны в таблице II.

Таблица 11

## Экспериментальные силы осцилляторов

Молекула	Переход	$\nu_{\text{полгл}}$	$\nu_{\text{исп}}$	$f_{\text{е полгл}}$	Экспериментальное $\tau$ (сек)	Литература	Примечания
HJ	$1,^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ , континуум	45		0,012		202, 205, 207	г В <sup>205</sup> также DJ. Отдельные полосы поглощения при $\nu \sim 55-70$ см. в <sup>202</sup>
HBr	$1,^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ , континуум	55		0,035		202, 206, 208	г В <sup>206</sup> также DBr. Отдельные полосы поглощения при $\nu \sim 65-75$ см. в <sup>202</sup>
HCl	$1,^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$	65		0,044		202, 203	г Континуум
HF	Континуум					201	k ( $\nu$ ) в интервале $\nu = 60,5-66,5$
J <sub>2</sub>	$1,^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	18,5		$\sim 0.015$		7, 84, 188, 190-194, 25, 186, 197, 199, 200, 209	г Континуум и полосы В <sup>200</sup> $\int k(\nu)d\nu$ для $\lambda = 9000-4000 \text{ \AA}$ . Колебательный и вращательный анализ см. в 186, 190, 198, 204
	$^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ , континуум	$\sim 37$		$\sim 5,4 \cdot 10^{-4}$		186, 209	г
Br <sub>2</sub>	$1,^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ , континуум и полосы	23		$\sim 4 \cdot 10^{-3}$		7, 84, 21, 25, 187, 189, 191, 195-197	г В <sup>21</sup> —по аномальной дисперсии во вращательных линиях
				0,76		185, 189	г Поглощение в интервале $\nu = 47-54$
Cl <sub>2</sub>	$1,^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	31		$\sim 2 \cdot 10^{-3}$		7, 84, 191, 199	г Континуум
F <sub>2</sub>	$1,^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	34,5		$\sim 4 \cdot 10^{-4}$		7, 84	г Континуум
H <sub>2</sub>	Ионизационный континуум	$\sim 136$		0,69 0,79		114, 169-174	В <sup>169</sup> — по дисперсии. Переход между возбужденными состояниями (континуум) и др. см. также в 7, 43, 109, 175, 225

Продолжение табл. II

Молекула	Переход	$\nu_{\text{погл}}$ max	$\nu_{\text{исп}}$ max	$f_e$ погл	Экспериментальное $\tau$ (сек)	Литература	Примечания
He <sub>2</sub>	$2^3\Sigma_u^+$				$>0,05$	183	
Hg <sub>2</sub>	$3^0_u^-$					210, 211	Измерения времени жизни в метастабильном состоянии
CH	$A^2\Delta^+ - X^2\Pi$	23		0,06 (?)		75, 76	Последние измерения времени жизни в CH и NH см. в <sup>241</sup>
OH	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	33		$1,2 \cdot 10^{-3}$		См. об-суждение	
Li <sub>2</sub>	$A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$	15		Около 0,3		184	Аномальная дисперсия во вращательных линиях <sup>B</sup>
CN	$B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ (фиолетовая система) $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ (красная система)	26 10		0,081 (?)  $1,1 \cdot 10^{-3}$ (?)		6, 82, 160  161 164	$f_e$ погл взято в соответствии с $D(C_2N_2) = 145 \text{ ккал}$ По отношению интенсивностей испускания красной и фиолетовой систем при $T=2573^\circ \text{K}$ без учета вращательной структуры
CO <sup>*</sup>	Континуум	Около 190		2,8		158	Абсолютные измерения для различных электронных систем см. также в <sup>120, 122, 139, 157, 159</sup>
NO <sup>e</sup>	$B^2\Pi - X^2\Pi$ ( $\beta$ -система) $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ( $\gamma$ -система) Континуум	$\sim 55$ $\sim 50$		0,025 (?) $\leq 10^{-2}$ (?)		См. об-суждение См. об-суждение <sup>145-153, 155</sup>	См. также <sup>4, 227, 130</sup> То же Измерения $k$ ( $\nu$ ). См. также <sup>120, 122, 130</sup>

Продолжение табл. II

Молекула	Переход	$\nu_{\text{погл}}$ тах	$\nu_{\text{исп}}$ тах	$f_e$ погл	Экспериментальное $\tau$ (сек)	Литература	Примечания
$N_2^+$	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	32	28	0,048	$4,48 \cdot 10^{-8}$	<sup>140</sup> , ср. также <sup>5</sup>	II положительная система. Возбуждение электронным ударом
	$A^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$	67	36 (см. <sup>142</sup> )	$< 6,6 \cdot 10^{-7}$	$> 10^{-2}$	<sup>139</sup> , <sup>142</sup>	Система Вегарда—Каплана. Возбуждение электронным ударом
				$2,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	<sup>135</sup>	См. исправление Лихтена <sup>139</sup>
	$a^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$	75 см. <sup>137</sup>	54	$1,23 \cdot 10^{-7}$ $8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	<sup>141</sup> , <sup>144</sup> <sup>139</sup>	б Система Лаймана—Берджа—Хопфильда. Возбуждение электронным ударом; магнитный дипольный переход. См: также <sup>105</sup> , <sup>137</sup>
	$a'^1\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$	80 см. <sup>139</sup>		$4,4 \cdot 10^{-8}$		<sup>141</sup> , <sup>144</sup>	б Электрический квадрупольный переход
	$B'^3\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$	80 см. <sup>139</sup>		$6,6 \cdot 10^{-8}$		<sup>141</sup> , <sup>144</sup>	б
	$C^3\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$	89 см. <sup>139</sup>		$1,6 \cdot 10^{-6}$		<sup>141</sup> , <sup>144</sup>	б
	Континуум	$\sim 140$		3,3		<sup>120</sup> , <sup>121</sup> , <sup>126</sup> , <sup>132</sup> , <sup>134</sup> , <sup>138</sup> , <sup>109</sup> <sup>93</sup> , <sup>94</sup> , <sup>101</sup> , <sup>104</sup> , <sup>105</sup> , <sup>108</sup> , <sup>109</sup> , <sup>114</sup> , <sup>116</sup> , <sup>120</sup> , <sup>122</sup> , <sup>125</sup> , <sup>126</sup> , <sup>133</sup> , <sup>134</sup> , <sup>137</sup> , <sup>138</sup> , <sup>143</sup>	В <sup>132</sup> измерения дисперсии  Измерения коэффициента поглощения $k(\nu)$
$N_2^+$	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$	27	25	0,040	$6,6 \cdot 10^{-8}$	<sup>140</sup> , ср. также <sup>5</sup>	I отрицательная система. Возбуждение электронным ударом

Продолжение табл. II

Молекула	Переход	$\nu_{\text{погл}}$ тах	$\nu_{\text{исп}}$ тах	$f_{\text{епогл}}$	Экспериментальное $\tau$ (сек)	Литература	Примечания
$\text{O}_2^{\text{д}}$	$B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ , система Шумана—Рунге	$\sim 69$		0,16—0,20		5, 12, 16, 91, 92, 110, 112, 102, 124, 103, 106, 113, 232, 236	Испускание, поглощение, дисперсия. В <sup>111</sup> , <sup>112</sup> —подсчет вероятности испускания от дельных полос (см. также <sup>105</sup> , <sup>120</sup> , <sup>130</sup> )
	Ионизационный и диссоционный континуумы	$\sim 180$		6—6,9		16, 92, 100, 113, 115, 124, 127	Поглощение и дисперсия (см. также <sup>105</sup> , <sup>120</sup> , <sup>122</sup> )
	$b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_u^-$ , атмосферные полосы	13,1	13,1	$\sim 4,2 \cdot 10^{-10}$ $\sim 3 \cdot 10^{-10}$	$\sim 7$ $\sim 10$	128, 129, 123	См. также <sup>212-214</sup>

Примечания к таблице II. а) См. примечание а) к таблице I. б) Приближенная оценка по величине  $pl$ , необходимой для фотографирования полос. в) При расчете мы воспользовались факторами Франка—Кондона, любезно предоставленными нам И. Т. Якубовым. г)  $f_{\text{епогл}}$  оценена из  $\int k(\nu)d\nu$ . д) См. также <sup>131</sup>, <sup>143</sup>, <sup>237</sup>. е) См. также <sup>143</sup>, <sup>237</sup>. ж) В работе <sup>231</sup> имеется также оценка времени жизни метастабильного состояния  $a^3\Pi$ .

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Колесников, Л. Лесков, УФН 65, 3 (1958).
2. R. Nicholls, Ann. geophys. 14, 208 (1958).
3. R. Nicholls, P. Fraser, W. Jarman, Combustion and flame 3, 13, 276 (1959).
4. B. Kivel, H. Mayer, H. Bethe, Ann. Phys. 2, 57 (1957).
5. J. Kock, J. Camm, B. Kivel, T. Wentink, Ann. Phys. 7, 1 (1959).
6. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure of Diatomic Molecules, 2nd edition, N. Y., 1951.
7. R. Mulliken, C. Rieke, Repts. Progr. Phys. 8, 231 (1941).
8. R. Mulliken, J. Chem. Phys. 7, 14, 20 (1939).
9. F. Strong, Analyt. Chem. 24, 338, 2013 (1952).
10. J. Nielsen, V. Thornton, E. Dale, Revs. Mod. Phys. 16, 307 (1944).
11. Д. Блохинцев, Основы квантовой механики, М.—Л., Гостехиздат, 1949.
12. Л. Биберман, С. Еркивич, В. Сошников, Оптика и спектроскопия 7, 562 (1959).
13. P. Fraser, Canad. J. Phys. 32, 515 (1954).
14. D. Robinson, R. Nicholls, Proc. Phys. Soc. A71, 957 (1958).
15. N. Tawde, N. Sreedhara Murthy, J. Karnatak University (India) 2, 1 (1957); см. Chem. Abstr. 53, 48941 (1959).
16. R. Ladenburg, C. Van Voorhis, Phys. Rev. 43, 315 (1933).
17. R. Ditchburn, D. Heddle, Proc. Roy. Soc. A226, 509 (1954).
18. A. Liehr, Ann. Phys. 1, 221 (1957).
19. C. Coulson, G. Lester, Trans. Far. Soc. 51, 1605 (1955).
20. G. Pratt, S. Neustadter, Phys. Rev. 101, 1248 (1956).
21. H. Faissner, Z. Naturforsch. 8a, 633 (1953).
22. R. Nicholls, Proc. Phys. Soc. A69, 713 (1956).
23. G. Bethke, J. Chem. Phys. 31, 669 (1959).
24. R. Turner, R. Nicholls, Canad. J. Phys. 32, 468 (1954).
25. W. Luck, Z. Naturforsch. 6a, 191 (1951).

26. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, М., ИЛ, 1949; ср.<sup>6</sup>.
27. C. Roothaan, *Revs. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
28. W. Moffit, *Proc. Roy. Soc. A* **210**, 245 (1951).
29. W. Moffit, *Repts. Progr. Phys.* **17**, 173 (1954).
30. T. Arai, M. Sakamoto, *J. Chem. Phys.* **28**, 32 (1958).
31. E. Wilson, A. Wells, *J. Chem. Phys.* **14**, 578 (1946).
32. D. Ter-Haar, *Proc. Roy. Soc. Edinb.* **A63**, 381 (1952).
33. M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro, T. Kimura, *Table of Molecular Integrals*, Maruzen Co., Tokyo, 1955.
34. H. Kopineck, *Z. Naturforsch.* **5a**, 420 (1950).
35. D. Bates, R. Darling, S. Hawe, A. Stewart, *Proc. Phys. Soc. A* **66**, 1124 (1953).
36. A. Hurley, *Proc. Phys. Soc. A* **69**, 301 (1956).
37. A. Karo, A. Olson, *J. Chem. Phys.* **30**, 1232, 1241 (1959).
38. S. Chandrasekhar, *Astrophys. J.* **102**, 223 (1945).
39. H. Shull, *J. Chem. Phys.* **20**, 18 (1952).
40. H. James, A. Coolidge, *Phys. Rev.* **55**, 184 (1939).
41. A. Coolidge, H. James, *J. Chem. Phys.* **6**, 730 (1938).
42. A. Coolidge, H. James, R. Present, *J. Chem. Phys.* **4**, 193 (1936).
43. G. Grandsire, *Ann. d'astrophys.* **17**, 287 (1954).
44. D. Bates, *J. Chem. Phys.* **19**, 1122 (1951).
45. D. Bates, G. Poots, *Proc. Phys. Soc. A* **66**, 784 (1953).
46. D. Bates, U. Öpik, G. Poots, там же **A66**, 1113 (1953).
47. D. Bates, R. Darling, S. Hawe, A. Stewart, там же **A67**, 533 (1954).
48. J. Lewis, M. McDowell, B. Moiseiwitsch, там же **A68**, 565 (1955).
49. A. Dalgarno, R. McCarroll, там же **A70**, 501 (1957).
50. A. Dalgarno, G. Poots, там же **A67**, 343 (1954).
51. B. Moiseiwitsch, A. Stewart, там же **A67**, 457 (1954).
52. T. Carson, A. Dalgarno, там же **A68**, 569 (1955).
53. A. Dalgarno, J. Lewis, там же **A69**, 285 (1956).
54. B. Moiseiwitsch, A. Stewart, там же **A69**, 480 (1956).
55. R. McCarroll, B. Moiseiwitsch, там же **A70**, 507 (1957).
56. D. Bates, K. Ledsham, A. Stewart, *Philos. Trans. Roy. Soc. A* **246**, 215 (1953).
57. A. Dalgarno, N. Lynn, E. Williams, *Proc. Phys. Soc. A* **69**, 610 (1956).
58. R. Herman, R. Wallis, *Astrophys. J.* **123**, 353 (1956).
59. R. Buckingham, S. Reid, R. Spence, *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.* **112**, 382 (1952).
60. R. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **7**, 14, 20 (1939).
61. A. Arthurs, J. Hyslop, *Proc. Phys. Soc. A* **70**, 489 (1957).
62. A. Arthurs, R. Bond, J. Hyslop, там же **A70**, 617 (1957).
63. A. Dalgarno, N. Lynn, там же **A70**, 176 (1957).
64. A. Arthurs, J. Hyslop, там же **A70**, 849 (1957).
65. D. Bates, *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.* **112**, 40 (1952).
66. A. Boggess, *Astrophys. J.* **129**, 432 (1959).
67. D. Bates, T. Carson, *Proc. Roy. Soc. A* **234**, 207 (1956).
68. G. Stephenson, *Proc. Phys. Soc. A* **64**, 425 (1951).
69. G. Stephenson, *Nature* **166**, 191 (1950).
70. D. Davies, *Trans. Far. Soc.* **54**, 1429 (1958).
71. E. Ishiguro, K. Kayama, M. Kotani, Y. Mizuno, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 1355 (1957).
72. R. Lyddane, F. Rogers, F. Roach, *Phys. Rev.* **60**, 281 (1941).
73. G. Stephenson, *Proc. Phys. Soc. A* **64**, 666 (1951).
74. B. Stromgren, *Astrophys. J.* **108**, 242 (1948).
75. T. Dunham, *Publ. Amer. Astron. Soc.* **10**, 123 (1941).
76. D. Bates, *Proc. Phys. Soc. A* **64**, 936 (1951).
77. G. Stephenson, там же **A64**, 99 (1951).
78. H. Shull, *Astrophys. J.* **112**, 352 (1950).
79. H. Shull, там же **144**, 546 (1951).
80. H. Shull, *J. Chem. Phys.* **20**, 1095 (1952).
81. И. Модель, *ЖЭТФ* **32**, 714 (1957).
82. D. Bates, *Proc. Roy. Soc. A* **196**, 588 (1949).
83. M. Kotani, Y. Mizuno, K. Kayama, E. Ishiguro, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 707 (1957).
84. R. Steunenberg, R. Vogel, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 901 (1956).

85. Л. Ландау, Е. Лифшиц, Квантовая механика, М.—Л., Гостехиздат. 1948, стр. 47.
86. R. Mulliken, *Astrophys. J.* **89**, 283 (1939).
87. A. Dalgarno, B. Moiseiwitsch, A. Stewart, *J. Chem. Phys.* **26**, 965 (1957).
88. С. Ергович, *Оптика и спектроскопия* **6**, 297 (1959).
89. D. Weber, S. Penner, *J. Chem. Phys.* **26**, 860 (1957).
90. E. Stueckelberg, *Phys. Rev.* **42**, 518 (1932).
91. R. Ladenburg, G. Wolfsohn, *Phys. Rev.* **40**, 123 (1932).
92. R. Ladenburg, C. Van Voorhis, J. Boyce, *Phys. Rev.* **40**, 1018 (1932).
93. W. Preston, *Phys. Rev.* **57**, 887 (1940).
94. S. Williams, *Nature* **145**, 68 (1940).
95. A. Vassy, *Ann. phys.* **16**, 145 (1941); см. также *Compt. rend.* **212**, 439 (1941).
96. E. Meyer, *Helv. Phys. Acta* **14**, 625 (1941).
97. W. Heilpern, *Helv. Phys. Acta* **14**, 329 (1941); **19**, 245 (1946); **22**, 105 (1949); **25**, 753 (1952).
98. В. Дианов-Рлоков, *Оптика и спектроскопия* **7**, 621 (1959).
99. L. Herman, R. Herman, *Compt. rend.* **201**, 744 (1935).
100. G. Weissler, Po Lee, *J. Opt. Soc. Amer.* **42**, 200 (1952).
101. K. Clark, *Phys. Rev.* **87**, 271 (1952).
102. K. Watanabe, E. Inn, M. Zelickoff, *J. Chem. Phys.* **20**, 1969 (1952).
103. K. Watanabe, E. Inn, M. Zelickoff, *J. Chem. Phys.* **21**, 1026 (1953).
104. N. Wainfan, W. Walker, G. Weissler, *J. Appl. Phys.* **24**, 1318 (1953).
105. K. Watanabe, M. Zelickoff, E. Inn, Absorption coefficients of several atmospheric gases, *Geophys. Res. Paper*, № 21, 1953.
106. R. Ditchburn, D. Heddle, *Proc. Roy. Soc. A* **220**, 61 (1953).
107. K. Watanabe, F. Marmo, E. Inn, *Phys. Rev.* **90**, 155 (1953).
108. K. Watanabe, F. Marmo, *J. Chem. Phys.* **25**, 965 (1956).
109. R. Ditchburn e. a., *Rocket Exploration of the Upper Atmosphere*, London, 1954.
110. E. Lassettre, S. Silverman, M. Krasnow, *Phys. Rev.* **95**, 635 (1954).
111. Ch. Weniger, R. Herman, *J. phys. et radium* **15**, 428 (1954).
112. Ch. Weniger, *Ann. phys.* **2**, 369 (1957).
113. W. Rense, R. Mercure, *Phys. Rev.* **98**, 1195 (1955).
114. N. Wainfan, W. Walker, G. Weissler, *Phys. Rev.* **99**, 542 (1955).
115. Po Lee, *J. Opt. Soc. Amer.* **45**, 703 (1955).
116. H. Greiner, *Z. angew. Phys.* **9**, 434 (1957).
117. С. Лосев, *НДБМ, сер. физ.-мат.*, № 5, 197 (1958).
118. J. Robin, *Compt. rend.* **246**, 1530 (1958).
119. J. Keck, J. Camm, B. Kivel, *J. Chem. Phys.* **28**, 723 (1958).
120. R. Ditchburn, *Proc. Roy. Soc. A* **236**, 216 (1956).
121. W. Wurster, C. Treanor, H. Glick, *J. Chem. Phys.* **29**, 250 (1958).
122. D. Turner, *Sci. J. Roy. Coll.* **26**, 44 (1956).
123. C. Jager, *Bull. Astron. Inst. Netherlands* **13**, 9 (1956).
124. R. Ladenburg, G. Wolfsohn, *Z. Phys.* **79**, 42 (1932).
125. E. Schneider, *J. Opt. Soc. Amer.* **30**, 128 (1940).
126. J. Curtis, *Phys. Rev.* **94**, 908 (1954).
127. A. Aboud, J. Curtis, R. Mercure, W. Rense, *J. Opt. Soc. Amer.* **45**, 767 (1955).
128. L. Branscomb, *Phys. Rev.* **86**, 587 (1952).
129. W. Childs, R. Mecke, *Z. Phys.* **68**, 344 (1931).
130. J. Keck, B. Kivel, T. Wentink, *Heat Transfer and Fluid Mechanics Institute, Reprints of Papers*, Stanford University Press, 1957, ср. 279.
131. S. Chapman, W. Price, *Repts. Progr. Phys.* **3**, 60 (1937).
132. O. Wulf, L. Deming, *Terr. Magn. Atmos. Electr.* **43**, 284 (1938).
133. R. Worley, *Phys. Rev.* **64**, 207 (1943).
134. G. Weissler, Po Lee, E. Mohr, *J. Opt. Soc. Amer.* **42**, 84 (1952).
135. E. Muschlitz, L. Goodman, *J. Chem. Phys.* **21**, 2213 (1953).
136. C. Hendee, W. Brown, *Phys. Rev.* **93**, 651 (1954).
137. Y. Tanaka, *J. Opt. Soc. Amer.* **45**, 663 (1955).
138. N. Astoin, J. Granier, *Compt. rend.* **244**, 1350 (1957).
139. W. Lichten, *J. Chem. Phys.* **26**, 306 (1957).
140. R. Bennett, F. Dalby, *J. Chem. Phys.* **31**, 434 (1959).
141. P. Wilkinson, R. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **31**, 674 (1959).
142. W. Jarman, P. Fraser, R. Nicholls, *Astrophys. J.* **118**, 228 (1953).
143. W. Price, *Repts. Progr. Phys.* **9**, 10 (1942).
144. P. Wilkinson, *J. Chem. Phys.* **30**, 773 (1959).

145. K. Watanabe, F. Marmo, E. Inn, Phys. Rev. **91**, 1155 (1953).
146. J. Mayence, Ann. phys. **7**, 453 (1952).
147. F. Marmo, J. Opt. Soc. Amer. **43**, 1186 (1953).
148. H. Sun, G. Weissler, Phys. Rev. **92**, 545 (1953).
149. K. Watanabe, J. Chem. Phys. **22**, 1564 (1954).
150. H. Sun, G. Weissler, J. Chem. Phys. **23**, 1372 (1955).
151. W. Walker, G. Weissler, там же **23**, 1962 (1955).
152. W. Walker, G. Weissler, Phys. Rev. **100**, 1231 (1955).
153. N. Astoin, A. Johannin-Gilles, J. Granier-Mayence, J. Romand, Threshold of Space, Proc. Conf. Chem. Aeron., 1956 (Publ. 1957), стр. 136.
154. G. Bethke, J. Chem. Phys. **31**, 662 (1959).
155. J. Granier-Mayence, N. Astoin, Compt. rend. **242**, 1431 (1956).
156. Таблицы термодинамических функций воздуха, ред. А. С. Предводителей, М., Изд. АН СССР, 1957.
157. G. Herzberg, T. Hugo, Canad. J. Phys. **33**, 757 (1955).
158. H. Sun, G. Weissler, J. Chem. Phys. **23**, 1625 (1955).
159. Y. Tanaka, A. Jursa, F. LeBlanc, J. Chem. Phys. **26**, 862 (1957).
160. J. White, J. Chem. Phys. **8**, 79, 459 (1940).
161. A. King, P. Swings, Astrophys. J. **101**, 6 (1945).
162. G. Herzberg, J. Phillips, там же **108**, 163 (1948).
163. P. Fraser, W. Jarman, R. Nicholls, там же **119**, 286 (1954).
164. A. Wyller, там же **127**, 763 (1958).
165. А. Гейдон, Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул, М., ИЛ, 1949.
166. A. Gaydon, Dissociation Energies, 2nd ed., London, 1953.
167. P. Carroll, Canad. J. Phys. **34**, 83 (1956).
168. L. Brewer, L. Templeton, F. Jenkins, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1462 (1951).
169. S. Korff, G. Breit, Revs. Mod. Phys. **4**, 471 (1932).
170. P. Lee, G. Weissler, Astrophys. J. **115**, 570 (1952).
171. S. Bunch, G. Cook, M. Ogawa, A. Ehler, J. Chem. Phys. **28**, 740 (1958).
172. J. Hopfield, Phys. Rev. **47**, 788 (1935).
173. J. Hopfield, Nature **125**, 927 (1930).
174. H. Beutler, A. Deubner, H. Junger, Z. Phys. **98**, 181 (1936); **100**, 80 (1936).
175. G. Dieke, C. Rainwater, Phys. Rev. **87**, 212 (1952).
176. D. Bates, Monthly Not. Roy. Astr. Soc. **111**, 303 (1951).
177. O. Oldenberg, F. Rieke, J. Chem. Phys. **6**, 439, 779 (1938).
178. R. Dwyer, O. Oldenberg, J. Chem. Phys. **12**, 351 (1944).
179. S. Foner, R. Hudson, J. Chem. Phys. **25**, 602 (1956).
180. G. Hornbeck, 5th Symposium on Combustion, Pittsburg, 1954 (publ. 1955), стр. 790.
181. P. Dyne, J. Chem. Phys. **28**, 999 (1958).
182. T. Carrington, J. Chem. Phys. **31**, 1243 (1959).
183. A. Phelps, Phys. Rev. **99**, 1307 (1955).
184. R. Ladenburg, S. Levy, Z. Phys. **88**, 449 (1934).
185. N. Bayliss, J. Sullivan, J. Chem. Phys. **22**, 1615 (1954).
186. L. Mathieson, A. Rees, J. Chem. Phys. **25**, 753 (1956).
187. H. Palmer, J. Chem. Phys. **26**, 648 (1957).
188. R. Strong, J. Willard, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2098 (1957).
189. D. Evans, J. Chem. Phys. **23**, 1424, 1426 (1955).
190. J. Ham, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3886 (1954).
191. P. Sulzer, K. Wieland, Helv. Phys. Acta **25**, 653 (1952).
192. D. Britton, N. Davidson, W. Gehman, G. Schott, J. Chem. Phys. **25**, 804, 810 (1956).
193. R. Keefer, T. Allen, J. Chem. Phys. **25**, 1059 (1956).
194. W. Luck, Z. Naturforsch. **6a**, 313 (1951).
195. G. Kortüm, W. Luck, там же **6a**, 305 (1951).
196. G. Kortüm, W. Luck, Naturwiss. **38**, 100 (1951).
197. G. Kortüm, W. Luck, Z. Electrochem. **55**, 619 (1951).
198. K. Wieland, J. Waser, Phys. Rev. **85**, 385 (1952).
199. P. Sulzer, Helv. Phys. Acta **23**, 530 (1950).
200. P. Sulzer, K. Wieland, Helv. Phys. Acta **22**, 591 (1949).
201. F. Salary, J. Romand, Compt. rend. **229**, 1003 (1949).
202. J. Romand, Ann. phys. **4**, 527 (1949).
203. J. Romand, B. Vodar, Compt. rend. **226**, 2062 (1948).
204. P. Venkateswarlu, Phys. Rev. **81**, 821 (1951).
205. J. Bates, J. Halford, L. Anderson, J. Chem. Phys. **3**, 415 (1935).



206. J. Bates, J. Halford, L. Anderson, *J. Chem. Phys.* **3**, 531 (1935).
  207. C. Goodive, A. Taylor, *Proc. Roy. Soc.* **A154**, 181 (1936).
  208. C. Goodive, A. Taylor, там же **A152**, 221 (1935).
  209. G. Kortüm, G. Friedheim, *Z. Naturforsch.* **29**, 20 (1947).
  210. A. McCoubrey, *Phys. Rev.* **93**, 1249 (1954).
  211. C. Maitland, A. McCoubrey, *Phys. Rev.* **98**, 558 (1955).
  212. W. Childs, *Astrophys. J.* **77**, 212 (1933).
  213. C. Allen, там же **85**, 156 (1937).
  214. H. van de Hulst, *Ann. d'astrophys.* **8**, 12 (1945).
  215. Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, М.—Л., ОНТИ, 1935.
  216. R. Barrow, *Mém. soc. roy. sci. Liège* **18**, 450 (1957).
  217. R. Barrow, *Ark. fys.* **11**, 281 (1956).
  218. O. Oldenberg, *J. Chem. Phys.* **17**, 1059 (1949).
  219. N. Robertson, R. Pease, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 1880 (1942).
  220. A. Hurley, *Proc. Roy. Soc.* **A249**, 402 (1959).
  221. M. Eliason, J. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* **30**, 1397 (1959).
  222. H. Shull, *J. Chem. Phys.* **30**, 1405 (1959).
  223. R. Schmid, L. Gerö, J. Zemplén, *Proc. Phys. Soc.* **A50**, 283 (1938).
  224. А. Митчелл, М. Земанский, Резонансное излучение и возбужденные атомы, М.—Л., ОНТИ, 1937.
  225. С. Еркович, Оптика и спектроскопия **8**, 307 (1960).
  226. С. Еркович, Оптика и спектроскопия **8**, 303 (1960).
  227. S. Penner, *Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities*, London—Massachusetts, 1959.
  228. M. Born, J. Oppenheimer, *Ann. der Phys.* **84**, 457 (1927).
  229. W. Benedict, E. Plyler, High Resolution Spectra of Hydrocarbon Flames, в книге «Energy Transfer in Hot Gases», National Bureau of Standards, Circular № 523, Washington, 1954, стр. 57.
  230. Л. Авраменко, В. Кондратьев, *Acta Physicochim.* **7**, 567 (1937).
  231. G. Hansche, *Phys. Rev.* **57**, 289 (1940); **58**, 1075 (1940).
  232. Ch. Treanor, W. Wurster, *J. Chem. Phys.* **32**, 758 (1960).
  233. R. Nicholls, P. Fraser, W. Jarmain, R. McEachran, *Astrophys. J.* **131**, 399 (1960).
  234. И. Якубов, Оптика и спектроскопия **9**, 409 (1960).
  235. S. Robin, B. Vodar, G. Philbert, *Compt. rend.* **225**, 495 (1947).
  236. D. Heddle, *J. Chem. Phys.* **32**, 1889 (1960).
  237. С. Лосев, Н. Генералов, Л. Терехенина, Оптика и спектроскопия **8**, 569 (1960).
  238. A. Dalgarno, A. Stewart, *Proc. Roy. Soc.* **A254**, 570 (1960).
  239. R. Rawcliffe, *Rev. Sci. Instr.* **13**, 413 (1942).
  240. J. Robin, *Colloques intern. centre natl. rechère sci. (Paris)*, № 77, 181 (1959).
  241. R. Bennett, F. Dalby, *J. Chem. Phys.* **32**, 1716 (1960).
  242. A. Jablonski, *Acta Physica Polonica* **6**, 350 (1937).
-

