

535.338.41

ВЕРОЯТНОСТИ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Ф. С. Ортенберг, Е. Т. Антропов

Количественному изучению распределений интенсивности в спектрах двухатомных молекул и радикалов уделяют большое внимание во многих лабораториях у нас и за рубежом. Идентификация работ в этом направлении связана с запросами спектроскопии пламен, ударных волн, электрических разрядов, с некоторыми астрофизическими задачами, с исследованиями излучательных свойств высоконагретых газовых систем, с работами в области импульсных газовых лазеров и др. Ранее эти вопросы рассматривались в обзорах Колесникова и Лескова¹ и Сопников². Первый из них посвящен методам расчета относительных колебательных вероятностей перехода, во втором обзоре собраны результаты по абсолютным вероятностям перехода в двухатомных молекулах.

За прошедшие после выхода работ^{1,2} годы разработаны существенно более строгие методы расчета, модернизировалась экспериментальная техника, выяснилась ограниченность принципа Франка — Кондона и на большом числе примеров установлен характер отступлений от кондлонского приближения. Совершенно устарели методы и результаты расчетов факторов Франка — Кондона, приведенные в¹, а начавшая изучаться в те годы² зависимость дипольного момента электронного перехода от межъядерного расстояния в настоящее время уже учитывается в технических приложениях. Необходимость систематизации накопившихся данных обусловлена также тем, что результаты по интенсивностям в спектрах двухатомных молекул публикуются в различных работах, слабо связанных между собой. Это приводит к появлению для одних и тех же молекул грубых и оценочных расчетов и измерений при наличии более совершенных результатов. В настоящем обзоре сделана попытка восполнить отмеченные выше пробелы главным образом на материалах 1958—1965 гг.

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Приведем соотношения между характеристиками излучающей системы двухатомных молекул²⁻⁹. Интенсивность излучения или поглощения света молекулой при переходе ее из состояния *n* в состояние *m* определяется эйнштейновскими коэффициентами вероятности перехода A_{nm} и B_{mn} . Абсолютная интенсивность, или, точнее, мощность излучения объема газа, равна

$$I_{\text{изл}}^{nm} = N_n h c v_{nm} A_{nm}; \quad (1,1)$$

при этом предполагается, что самоизлучением можно пренебречь. В свою очередь интенсивность поглощения (поток энергии излучения, поглощаемый в тонком слое *dx*, при поперечном сечении, равном 1 см²) равна

$$I_{\text{погл}}^{nm} = I_v^0 N_m B_{mn} h v \, dx. \quad (1,2)$$

В (1,1) и (1,2) N_n — число излучателей в объеме, N_m — число поглотителей, *dx* — геометрическая длина пути. Остальные обозначения общезвестны.

Связем теперь вероятности перехода с экспериментально определяемыми величинами; из закона Бера можно записать

$$J_{\text{погл}}^{nm} = \int (I_v^0 - I_v) dv = I_v^0 dx \int K_v dv. \quad (1.3)$$

Из последних двух соотношений следует, что

$$\int K_v dv = N_m B_{mn} h v_{nm}. \quad (1.4)$$

С другой стороны, A_{nm} и B_{mn} могут быть выражены через квадрат модуля матричного элемента дипольного момента R_{nm} :

$$A_{nm} = \frac{64\pi^4 v_{nm}^3}{3\hbar c^8} |R_{nm}|^2, \quad (1.5)$$

$$B_{mn} = \frac{8\pi^3}{3\hbar^2} |R_{nm}|^2, \quad (1.6)$$

где

$$R_{nm} = \int \Psi_m^* M \Psi_n d\tau. \quad (1.7)$$

Здесь M — дипольный момент, Ψ — полные волновые функции, $d\tau$ — элемент конфигурационного пространства электронов и ядер. Для невырожденных электронных состояний A_{nm} и B_{mn} пропорциональны $|R_{nm}|^2$, для вырожденных состояний A_{nm} и B_{mn} пропорциональны соответственно

$$(1/g_n) \sum |R_{n_i m_k}|^2 \quad \text{и} \quad (1/g_m) \sum |R_{n_i m_k}|^2,$$

где g_n и g_m — кратность вырождения и суммирование выполняется по всем подуровням n_i и m_k .

Известно, что в приближении Борна — Оппенгеймера квадрат матричного элемента дипольного момента для данного электронно-колебательно-вращательного перехода может быть записан следующим образом:

$$|R_{nm}|^2 = \left| \int \Psi_{v'} R_e^{nm}(r) \Psi_{v''} dr \right|^2 S_{J'J''} = P_{v'v''} S_{J'J''}, \quad (1.8)$$

где

$$R_e^{nm}(r) = \int \Psi_{ne}^* M \Psi_{me} dx \quad (1.9)$$

— дипольный момент чисто электронного перехода; $\Psi_{ne}(x, r)$ и $\Psi_{me}(x, r)$ являются решениями волновых уравнений для электронного движения, рассматриваемого при неподвижных ядрах; $\Psi_{v'}(r)$ и $\Psi_{v''}(r)$ представляют решения волновых уравнений для колебательного движения ядер $S_{J'J''}$ — так называемые факторы Хенля — Лондона — матричные элементы вращательных линий.

Если пренебречь зависимостью R_e^{nm} от межъядерного расстояния r , то дипольный момент электронно-колебательного перехода $P_{v'v''}$, определяющий вероятность соответствующего электронно-колебательного перехода, можно записать так:

$$P_{v'v''} = \left| \int \Psi_{v'} R_e^{nm}(r) \Psi_{v''} dr \right|^2 = |R_e^{nm}|^2 \left| \int \Psi_{v'} \Psi_{v''} dr \right|^2 = |R_e^{nm}|^2 q_{v'v''}, \quad (1.10)$$

где $q_{v'v''}$ — квадрат интеграла наложения колебательных волновых функций — назван Бойтсом фактором Франка — Кондона. Таким образом, в указанном приближении

$$|R_{nm}|^2 = |R_e^{nm}|^2 q_{v'v''} S_{J'J''}. \quad (1.11)$$

Используя (1.4) и (1.11) и учитывая вырождение, кратность которого равна $2J + 1$ для вращательных уровней, можем записать

$$B_{mn v'' v' J'' J'} = \frac{8\pi^3}{3\hbar^2} \frac{\sum_{M'M''} |R_{nm}|^2}{2J'' + 1} = \frac{8\pi^3}{3\hbar^2} |R_e^{nm}|^2 q_{v'v''} \frac{\sum_{M'M''} S_{J'J''}}{2J'' + 1}. \quad (1.12)$$

Если просуммировать все вероятности перехода, взятые по соотношению (1.12) по всем переходам с данного уровня v'' , J'' , то, учитывая соотношения правила сумм

$$\sum_{M'} \sum_{M''} S_{J'J''} = 2J'' + 1, \quad \sum_{v'} q_{v'v''} = 1, \quad (1.13)$$

получим

$$B_{mn} = \sum_{v'} \sum_{J'} B_{mn v'' v' J'' J'} = \frac{8\pi^3}{3\hbar^2} |R_e^{nm}|^2. \quad (1,14)$$

Если ограничиться суммированием вероятностей перехода только по J' , т. е. в одной электронно-колебательной полосе, то получим

$$B_{mn}^{v' v''} = \sum_{J'} B_{mn v'' v' J'' J'} = \frac{8\pi^3}{3\hbar^2} |R_e^{nm}|^2 g_{v' v''}, \quad (1,15)$$

где $B_{mn}^{v' v''}$ — коэффициент Эйштейна для одной колебательной полосы.

Вследствие зависимости электронных волновых функций от межъядерного расстояния предположение о независимости R_e^{nm} от r и соотношение (1,10) не являются строгими. Теоретически оценку законности такого приближения можно произвести, вычислив значения дипольного момента электронного перехода при различных межъядерных расстояниях. Число подобных расчетов невелико^{2,9-10}, обычно же расчеты моментов электронных переходов с помощью приближенных электронных волновых функций производятся, предполагая фиксированными равновесные конфигурации молекул. Первые работы в этом направлении принадлежат Джеймсу и Кулиджу¹¹ в связи с изучением распределения интенсивности в непрерывном эмиссионном спектре водорода. Ими были найдены достаточно быстрые вариации R_e с изменением межъядерного расстояния. Последующие расчеты¹²⁻²⁴ обнаружили четкие зависимости дипольных моментов перехода от межъядерного расстояния для ряда двухатомных молекул.

Сводка всех известных нам теоретических расчетов дипольных моментов электронных переходов в двухатомных молекулах, проведенных при различных межъядерных расстояниях, дана в табл. I. Результаты недавних расчетов абсолютных сил осцилляторов f для нескольких электронных переходов в положительном¹³ и отрицательном²³ молекулярных ионах водорода и в молекуле LiH²⁴ в зависимости от межъядерных расстояний представлены на рис. 1. Здесь сила осциллятора f связана с дипольным моментом перехода соотношением

$$f = \frac{8\pi^2 mv}{3\hbar e^2} |R_e^{nm}|^2, \quad (1,16)$$

и межъядерные расстояния r для всех переходов выражены в радиусах первой боровской орбиты a_0 . Из рис. 1 видно, что для этих переходов также наблюдаются большие изменения момента электронного перехода с изменением r , хотя в важной области межъядерных расстояний эти изменения не так сильно, например при $r = 2,6 - 4a_0$ для перехода ${}^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^+$ в молекуле LiH. Отметим, что эти расчеты носят оценочный характер и сильно зависят от точности использованных волновых функций и, как следствие приближенности последних, от того, производились ли вычисления дипольного момента по формуле дипольной длины или дипольной скорости. Однако результаты этих расчетов показывают, что нельзя не принимать во внимание r -вариации дипольного момента перехода.

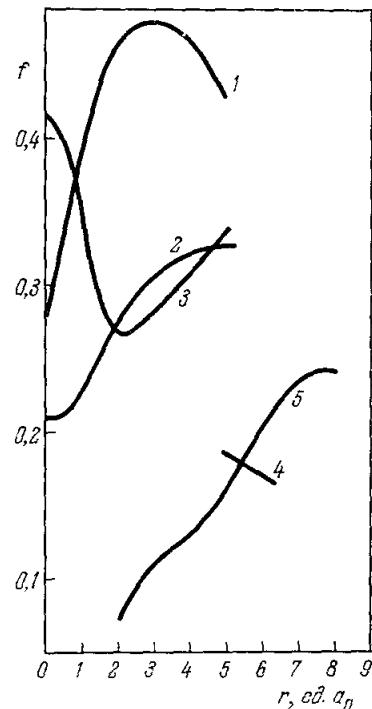


Рис. 1. Теоретические зависимости силы осцилляторов от межъядерных расстояний для электронных переходов в двухатомных молекулах.

1 — 3 — H_2^+ ($1s\sigma - 2p\pi$), ($2p\sigma - 3d\pi$), ($2p\pi - 3d\pi$); 4 — H_2^- (${}^2\Sigma_u^- - {}^2\Sigma_g^+$); 5 — LiH (${}^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^+$).

Таблица I

Сводка расчетов дипольных моментов переходов, проведенных при различных межъядерных расстояниях

| Молекула | Переход | Пределы r (в ат. единицах) | Литература |
|---------------|---|---------------------------------|------------|
| H_2 , D_2 | $1s\sigma 2s\sigma^3\Sigma_g - 1s\sigma 2p\sigma^3\Sigma_u$ | 1,3—2,9 | 11 |
| F_2 | $3,1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ | 2,3—3 | 10 |
| Cl_2 | $3,1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ | 3,6—4,3 | 10 |
| H_2^+ | $2s\sigma - 2p\sigma$ | 0—9 | 12 |
| | $1s\sigma - 2p\pi, \quad 2p\sigma - 3d\pi,$ $2p\pi - 3d\pi$ | 0—5 | 13 |
| | $1s\sigma - 3p\sigma, \quad 1s\sigma - 4p\sigma$ | | |
| | $1s\sigma - 4f\sigma, \quad 2p\sigma - 2s\sigma$ | 0—5 | 14 |
| | $2p\sigma - 3s\sigma, \quad 2p\sigma - 3d\sigma$ | | |
| | $2p\pi - 2s\sigma, \quad 2p\pi - 3s\sigma$ | | |
| | $2p\pi - 3d\sigma, \quad 3d\pi - 3p\sigma$ | 0—5 | 15 |
| | $3d\pi - 4p\sigma, \quad 3d\pi - 4f\sigma$ | | |
| HeH_2^+ | $1s\sigma - 2s\sigma, \quad 1s\sigma - 3d\sigma$ $2s\sigma - 3d\sigma$ | 0—5 | 16 |
| | $1s\sigma - 2p\pi, \quad 2p\pi - 2s\sigma$ $2p\pi - 3d\sigma$ | 0—5 | 17 |
| | $1s\sigma - 2p\sigma$ | 0—10 | 18, 19 |
| | $2p\sigma - 2s\sigma, \quad 2p\sigma - 3d\sigma$ $2p\sigma - 2p\pi$ | 0—5 | 18 |
| C_2 | $3\Pi_u - 3\Pi_g$ | 2—3 | 20 |
| Li_2 | $1\Sigma_g^+ - 1\Sigma_u^+$ | 4,5—5,5 | 21 |
| | $1\Sigma_g^+ - 1\Pi_u$ | 4,5—5,5 | 21 |
| Na_2 | $1\Sigma_g^+ - 1\Sigma_u^+$ | 4—7 | 22 |
| H_2^- | $2\Sigma_u^+ - 2\Sigma_g^+$ | 4,9—6,3 | 23 |
| LiH | $1\Sigma^+ - 1\Sigma^+$ | 2—9 | 24 |

Что касается экспериментов, то они обычно лучше совпадают с результатами расчетов, проведенных без упрощающих предположений о постоянстве R_e . Многочисленные работы, проделанные в последние годы, по сопоставлению факторов Франка — Кондона $q_{v'v''}$ с экспериментально измеренными вероятностями переходов, показали, что строгое соблюдение принципа Франка — Кондона является редким исключением. В большинстве же случаев зависимость дипольного момента перехода от r вносит существенные изменения в распределение интенсивности по полосам систем.

Поскольку в большинстве случаев точные электронные волновые функции неизвестны, для учета отступлений от кондлоновского приближения при расчетах матричных элементов R_{nm} для двухатомных молекул зависимость $R_e(r)$ на основании анализа теоретических и экспериментальных работ представляют степенной или экспоненциальной функцией межъядерных расстояний. В этом случае величина

$$P_{v'v''} = \left| \int \Psi_{v'} R_e(r) \Psi_{v''} dr \right|^2 \quad (1.17)$$

при определенных предположениях о характере зависимости $R_e(r)$ дает распределение интенсивности по колебательным полосам данной системы полос при несоблюдении принципа Франка — Кондона. Очевидно, что в кондоновском приближении $R_e(r) = \text{const}$ и величины $P_{v'v''}$ с точностью до постоянного множителя совпадают с факторами Франка — Кондона $q_{v'v''}$.

В работе²⁵ Шулер аппроксимировал $R_e(r)$ для перехода $^2\Sigma - ^2\Pi$ радикала OH полиномом, причем ограничился линейным членом

$$R_e(r) = (1 + \rho r). \quad (1,18)$$

При расчетах по формуле (1,17) использовались волновые функции ангармонического осциллятора. Определение коэффициента ρ производилось сравнением вычисленных и экспериментальных вероятностей перехода. Бэйтс²⁶ в связи с исследованием распределений интенсивности в системах полос молекулы азота высказал предположение, что для параллельных типов переходов ($\Delta \Lambda = 0$) зависимость $R_e(r)$ является слабой. Им был произведен расчет относительных колебательных вероятностей $P_{v'v''}$ с помощью волновых функций Морса в предположении линейной зависимости для $R_e(r)$. Согласно автору, для перпендикулярных типов переходов ($\Delta \Lambda = \pm 1$) вопрос о характере зависимости $R_e(r)$ является неопределенным. Другой вариант расчета относительных колебательных вероятностей (в предположении линейной зависимости $R_e(r)$) проделан Путсом²⁷ для второй отрицательной системы полос O_2^- . Майнебак и Раман²⁸ получили рекуррентные соотношения для вычисления колебательных вероятностей в гармоническом приближении для случая, когда чисто электронная вероятность перехода линейно зависит от межъядерного расстояния. В последующей работе²⁹ аналогичная задача с помощью волновых функций гармонического осциллятора решена для случая отрицательной экспоненциальной зависимости $R_e(r)$.

Среди полуэмпирических методик определения $R_e(r)$ наибольшее распространение получила аппроксимация, имеющая очень широкие пределы применимости и предложенная канадскими астрофизиками⁷⁻⁹. Сущность ее состоит в том, что каждой полосе системы сопоставляется некоторое среднее межъядерное расстояние $\bar{r}_{v'v''}$:

$$\bar{r}_{v'v''} := \frac{\int \Psi_{v'} r \Psi_{v''} dr}{\int \Psi_{v'} \Psi_{v''} dr}, \quad (1,18')$$

называемое r -центроидой, с помощью которой формулу (1,17) можно переписать так:

$$P_{v'v''} = R_e^2(\bar{r}_{v'v''}) \left| \int \Psi_{nv'} \Psi_{mv''} dr \right|^2 = R_c^2(\bar{r}_{v'v''}) q_{v'v''}. \quad (1,19)$$

Уравнение (1,19) отражает вариации электронного момента перехода для различных полос системы и является лучшим приближением, чем старая форма, соответствующая принципу Франка — Кондона, $P_{v'v''} = R_e^2 q_{v'v''}$, где R_e^2 — величина, постоянная для всей системы полос.

Анализ границ применимости метода r -центроид показал, что соотношение (1,19) является хорошим приближением для широкого класса электронных переходов в двухатомных молекулах в случае, если $R_e(r)$ можно представить степенной или экспоненциальной функцией расстояний. В недавно опубликованной работе²⁶² для относительной вероятности перехода $P_{v'v''}$ предложена улучшенная формула, получающаяся при обрывании на квадратичном члене разложения момента электронного перехода в ряд Тейлора. При наличии экспериментально измеренных

вероятностей $P_{v'v''}$ и вычисленных факторов Франка — Кондона $q_{v'v''}$ можно, используя (1,19), определить зависимость $R_e(r)$. Поскольку результаты метода r -центроид законны только в случае, когда расчетные $q_{v'v''}$ и экспериментальные интенсивности достаточно точны, а также учитывая самостоятельный интерес этих вопросов, рассмотрим подробнее методы расчета факторов $q_{v'v''}$ и измерений экспериментальных вероятностей перехода, прежде чем изложить имеющиеся данные по $R_e(r)$ -зависимостям.

2. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ФАКТОРОВ ФРАНКА — КОНДОНА

Согласно (1,10), количественным квантовомеханическим выражением принципа Франка — Кондона является тот факт, что вероятность колебательного перехода определяется величиной $q_{v'v''}$, равной квадрату интеграла наложения:

$$q_{v'v''} = \left| \int \Psi_{v'} \Psi_{v''} dr \right|^2. \quad (2,1)$$

Классическая трактовка этого принципа состоит в том, что за время электронного перехода ядра не успевают изменить своих координат и импульсов, и большую часть времени осциллятор пребывает в точках поворота. Иными словами, если рассматривать переходы на диаграмме потенциальной энергии, то наиболее интенсивные полосы будут соответствовать колебательным уровням, концы которых на потенциальных кривых верхнего и нижнего электронных состояний можно соединить вертикальной линией.

Обстоятельное классическое и квантовомеханическое описание принципа Франка — Кондона, иллюстрируемое разнообразными примерами распределений интенсивности по полосам двухатомных молекул, можно найти в монографиях³⁻⁶. Исследования, проведенные за последние тридцать лет и посвященные созданию аналитических и графических методов расчета факторов Франка — Кондона, суммированы в обзорных статьях^{1,7-9}. Учитывая наличие вышеупомянутой литературы, мы ограничимся перечислением существующих методов расчета факторов Франка — Кондона. Более подробно будут рассмотрены работы, появившиеся в отечественной и зарубежной периодике в последние годы и не вошедшие в обзор¹, где библиография доведена до 1957 г.

Для расчета факторов Франка — Кондона необходимо в выражение (2,1) подставить значения колебательных волновых функций верхнего и нижнего состояний. Чем точнее будут заданы на интервале интегрирования в аналитическом или численном виде волновые функции, тем точнее будут вычисленные факторы Франка — Кондона. Точность же волновых функций определяется соответствием используемой потенциальной кривой истинному потенциальному молекуле, приближением, примененным при расчетах, надежностью исходных молекулярных констант. Чем адекватнее модель молекулярного осциллятора истинным колебаниям в молекуле, тем более строго колебательные волновые функции будут описывать поведение ядер в молекуле, тем точнее будут величины $q_{v'v''}$. В настоящее время расчеты факторов Франка — Кондона производятся с помощью следующих молекулярных потенциалов: гармонический, возмущенный гармонический, «искаженный» гармонический, потенциал Морса с различными степенями приближения, потенциал Гульберта — Гиршфельдера, истинные потенциалы, полученные на основе спектроскопических данных. При переходе от простых молекулярных моделей к более сложным точность результатов в определен-

ных пределах квантовых чисел повышается, но при этом увеличиваются громоздкость и утомительность вычислений.

К числу достаточно грубых моделей даже для малых квантовых чисел следует отнести гармоническое приближение. В ранних работах Хэтчисона^{30,31} разработан аналитический метод оценки интеграла наложения соответственно для линейного гармонического и для антармонического осцилляторов гомоядерных молекул. Дан-хем³² распространил этот метод на несимметричные молекулы. Значительное отключение этих вероятностей от экспериментальных, быстро растущее с увеличением колебательного квантового числа, было обнаружено для второй положительной системы N₂ Тауде и Натаракаром³³. В недавших работах^{34,35} Тауде с сотрудниками вновь вернулся к этому вопросу, рассмотрев законность применения теории Хэтчисона к асимметричным молекулам. Простые гармонические волновые функции использованы Маниебаком³⁶ для получения рекуррентных соотношений, определяющих факторы Франка — Кондона. В последние годы этому методу посвящен ряд работ советских и индийских ученых³⁷⁻⁴⁵. В работах Тауде и сотрудников⁴⁰⁻⁴⁵ показана эквивалентность выражений для вычисления величин $q_{v'v''}$ в теории Хэтчисона и Маниебака и найдены соотношения между параметрами этих двух расчетных методик. Так как метод Маниебака является более простым и удобным из двух рассмотренных аналитических методов, то им предполагается пользоваться в дальнейшем при расчетах факторов Франка — Кондона в гармоническом приближении.

Модифицировав гармоническое приближение с целью сближения его решений с решениями на базе потенциала Морса, Кивел, Майер и Бете⁴⁶ при вычислении факторов $q_{v'v''}$ для систем полос окиси азота также использовали интегрирование полиномов Эрмита. В последующей работе этой группы⁴⁷ $q_{v'v''}$ для полос O₂ и NO вычисляли приближенным способом, заменяя волновые функции нижнего состояния δ-функциями в классических точках поворота. Этот же метод использовал Сошиков⁴⁸ при расчете оптических сечений поглощения в электронных полосах двухатомных молекул. При расчете интегральных коэффициентов поглощения Френч²⁴² также учитывал лишь те полосы системы, которые располагаются на параболе Франка — Кондона или вблизи нее. В работе²⁴⁹ волновая функция для непрерывных состояний связывания-свободного перехода молекул He₂ заменена δ-функцией.

Байте⁴⁹ опубликовал очень полезные двухходовые таблицы, основанные на применении модифицированной формулы Хэтчисона. Для полос с колебательными квантовыми числами $r' + r'' \leq 4$ и $r', r'' = 0, r' = 5,6$ в гармоническом приближении даны величины $q_{v'v''}$ и поправки на ангармоничность, приведенные к двум независимым переменным от молекулярных констант. К этим работам примыкает новый метод расчета интегралов наложения для случая гармонического осциллятора, предложенный Рюампсом⁵⁰⁻⁵². Найденная им методами теории возмущений простая форма волновых функций ангармонического осциллятора позволяет уточнить расчеты факторов Франка — Кондона. В работе⁵³ показано на примере полос BaO, что совпадение между теоретическими и экспериментальными данными возрастает вдвое при введении ангармоничности. Собственные функции гармонического осциллятора при гауссовом возмущении использованы при вычислениях $q_{v'v''}$ для системы полос HgCl²⁵⁰.

Графический способ искажения волновых функций гармонического осциллятора с целью приближения их к волновым функциям потенциала Морса был предложен Ширсом и Гейдоном⁵⁴ и применен ими для расчета интенсивностей в системе полос RbH. Сущность метода состоит в том, что значения гармонических волновых функций наносятся на потенциальную диаграмму таким образом, чтобы их основные максимумы принимали те же положения по отношению к потенциальной кривой Морса, что и искаженные волновые функции по отношению к параболической кривой. Дальнейшее интегрирование искаженных колебательных волновых функций осуществляется графически. В ряде работ Пиллоу⁵⁵⁻⁶⁰ развита и усовершенствована этот метод, используя его при вычислении факторов Франка — Кондона для большего числа молекул. Несоответствие данных последней работы для CO результатам расчетов на основе потенциала Морса отмечено в⁶¹. Недавно этим методом были рассчитаны $q_{v'v''}$ для полос BaO⁶². Метод искаженных волновых функций не получил широкого распространения как в силу своей вычислительной громоздкости, так и в силу внутреннего несовершенства процесса искажения волновых функций⁶³. Однако сам принцип r_e -сдвига колебательных волновых функций в модифицированном виде был использован в ряде работ, оперирующих с волновыми функциями так называемого «упрощенного» потенциала Морса.

В последнее десятилетие много расчетов факторов Франка — Кондона проведено с помощью потенциальной функции Морса

$$U(r) = D_e [1 - e^{-\lambda(r-r_e)}]^2, \quad (2,2)$$

где

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_ex_e}, \quad (2,3)$$

r_e — равновесное межъядерное расстояние, α — константа. Потенциал Морса является хорошо изученной трехпараметрической функцией молекулярных констант, удовлетворительно описывающей потенциал молекулы. Потенциал Морса приводит к точному решению уравнения Шредингера для колебаний ядер. Волновые функции Ψ_v выражаются через полиномы Лагерра, интегрирование которых, согласно (2,1), приводит к принципиальным вычислительным трудностям, в связи с чем предпринимались попытки получения приближенных решений. Анализические приближенные методы расчета интегралов наложения для осциллятора Морса разрабатывались Та Ю-By⁶³, Буйгом⁶⁴. В работе⁶³ подынтегральная функция аппроксимировалась гауссовой функцией и интегрирование осуществлялось путем утомительной и недостаточно точной процедуры. Метод Та Ю-By использован при расчетах интегралов наложения для системы полос $A^2\Pi_u - X^2\Pi_g$ иона O_2^+ ⁶⁵ и полос Филлипса C_2 ⁶⁶.

Наибольшее распространение получили, однако, приближенные методы канадских астрофизиков. Сущность их метода вычисления факторов Франка — Кондона, развитого Фрейзером и Жерменом⁶⁸ и получившего в литературе название метода «упрощенного» потенциала Морса или α -усреднения потенциала Морса, состоит в том, что два потенциала Морса заменяют двумя новыми, которые допускают аналитическую оценку интегралов наложения в упрощенной форме. Эти новые потенциалы Морса имеют такие же параметры, как и исходные потенциалы Морса верхнего и нижнего состояний, за исключением коэффициентов α , которые одинаковы для обоих новых потенциалов и равны среднему арифметическому a :

$$\alpha = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}.$$

При таком упрощающем предположении оказывается возможным проинтегрировать (2,1) и получить несложные формулы для расчетов факторов Франка — Кондона. Этими же авторами предложены способы улучшения результатов с помощью r_e -сдвига⁶⁹ и на основе привлечения первого порядка теории возмущений⁷⁰. В этих работах, а также в последующей серии работ той же школы канадских исследователей^{7-8, 71-77} названными методами был произведен расчет вероятностей колебательных переходов для 40 систем полос двухатомных молекул вначале на настольной вычислительной машине, а затем на электронной машине. Разработанными ими способами расчета факторов Франка — Кондона в последние годы широко пользовались и другие авторы^{43, 78-88}.

Сравнение результатов расчета этим приближенным методом с данными более точных расчетов, проведенное в ряде перечисленных выше работ, показало, что в лучшем случае совпадение $q_{v'v''}$ с погрешностью 5—10% достигается для невысоких квантовых чисел $v', v'' \leq 3$ и значений

$$\left| \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \right| |r_{e1} - r_{e2}| \cdot 100\% \text{ \AA} \leq 0,1\% \text{ \AA}.$$

При больших значениях этих величин искажение, вводимое в потенциальные кривые усреднением коэффициентов α , становится заметнее, и результаты метода α -усреднения по точности мало отличаются от методов, использующих гармонические волновые функции. Применение

r_e -сдвига к данным метода «упрощенного» потенциала Морса если и улучшает результаты, то весьма незначительно.

Одновременно с развитием приближенных методов на базе функции Морса проводилось, начиная с работы Д. Бэйтса²⁶, численное интегрирование волновых функций осциллятора Морса^{46, 61, 66, 84–85, 80, 89–114, 243, 244, 253–260}. Принципиальные трудности, возникающие при интегрировании волновых функций Морса, вызваны тем, что получаемые решения сводятся к неберущимся интегралам и выражаются через знакопеременные ряды. Благодаря прогрессу в области вычислительной техники и широкому применению электронных быстродействующих машин указанные трудности удалось преодолеть.

Результаты численного интегрирования морсовских волновых функций для нескольких полос NO, проведенного для сравнения с данными интегрирования гармонических волновых функций, приведены в⁴⁶. Первую большую таблицу морсовских факторов Франка — Кондона для системы полос Шумана — Рунге O₂ получил Лосев⁸⁹ на электронной счетной машине «Стрела». Интегралы перекрытия волновых функций Морса для полос Филлипса C₂ рассчитаны графически в работе⁶⁶. Николос^{90–99, 255–260} на электронной машине протабулировал с шагом 0,01 Å колебательные волновые функции электронных состояний ряда молекул, предполагая, что потенциалы этих состояний заданы функциями Морса. С помощью этих волновых функций он провел большую серию (около 85 электронных переходов) расчетов $q_{v'v''}$, существенно расширив пределы колебательных квантовых чисел v' , v'' , достигающие для отдельных электронных переходов значений v' , $v'' \sim 20$. Факторы Франка — Кондона, найденные численным интегрированием морсовских колебательных волновых функций для полос с небольшими квантовыми числами v' , v'' в переходах некоторых окислов металлов, получены в работах индийских ученых^{84–85, 103–106, 243–244}, для ионизационных переходов — в работах^{100, 101, 253}.

Ортенберг^{80, 107–108} вычислил морсовые факторы $q_{v'v''}$ более чем для 25 переходов в различных молекулах по единой программе, пригодной для произвольного электронного перехода в двухатомной молекуле, вначале на быстродействующей машине «Стрела»⁸⁰, а затем на М-20^{107–108}. В последнем случае расчет производился с максимально возможной значностью при всех операциях, равной 18, благодаря чему преодолевались затруднения, связанные с знакопеременностью полученного решения, и обеспечивалось надежное суммирование для $v' + v'' \leq 15$. Сравнение этих результатов с данными вышеописанных методов расчета $q_{v'v''}$ показало ограниченность применения приближенных методов расчета факторов Франка — Кондона. В работе Чайлдса¹⁰⁹ с помощью производящей функции получены рекуррентные соотношения для полиномов, позволяющие вычислить интегралы наложения для волновых функций Морса, и проведены расчеты $q_{v'v''}$ для четырех систем полос N₂, NO, CH. Факторы Франка — Кондона молекул OH, OD и CS, найденные численным интегрированием на электронной счетной машине при потенциальных кривых Морса, приведены Феленбоком^{110–111, 252}.

В недавно появившихся работах Ори и др.^{112–114} вычисление морсовых факторов $q_{v'v''}$ проведено на ЭВМ с шагом при интегрировании 0,01 Å для молекул O₂¹¹² и NO^{113, 114} при широком изменении v' , v'' , достигающем максимального значения $v' = 31$. Расчеты упрощены благодаря использованию рекуррентных соотношений для гипергеометрических функций, через которые выражаются полиномы Лагерра. В случае полос Шумана — Рунге O₂ для больших v' ими обнаружено отступление от классического выражения принципа Франка — Кондона, связанное

со сложной структурой верхнего состояния и большой разницей Δr_e . Кроме того, благодаря использованию потенциала Морса, совпадающего с истинной потенциальной кривой лучше, чем морсовская кривая, использованная Николсом, для верхних колебательных уровней $q_{v'v''}$ отличаются от данных Николса⁹⁹ на порядок. На морсовых факторах Франка — Кондона, полученных^{67, 254} для большого числа электронных переходов нейтральных и ионизированных молекул стабильных изотопов H_2 , N_2 , NO , O_2 , CO и HCl , обнаружен заметный изотопический эффект для переходов, имеющих существенную разницу в приведенных массах молекул изотопов и в величинах равновесных расстояний.

Для достижения при вычислении $q_{v'v''}$ точности большей, чем может дать потенциал Морса для высоких квантовых чисел, Уайллер¹¹⁵⁻¹¹⁶ при расчете на вычислительной машине использовал потенциальную функцию в форме, данной Гульбертом и Гиршфельдером:

$$U(r) = D_e \{ [1 - e^{-\alpha(r-r_e)}]^2 + C \alpha^3 (r-r_e)^3 e^{-2\alpha(r-r_e)} [1 + b\alpha(r-r_e)] \}, \quad (2,4)$$

где параметры, входящие в формулу, выражаются через спектроскопические константы ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , α_e и D_e . При построении колебательных волновых функций он применил метод Вентцеля — Крамерса — Брилюэна (ВКБ), который ранее в работе Та Ю-Ву⁶³ предполагалось применить к рассматриваемой задаче. Этим же методом воспользовались Биберман и Якубов¹¹⁷, разработавшие очень удобный приближенный способ расчета факторов Франка — Кондона, применимый при больших колебательных квантовых числах, если для этих квантовых чисел истинные потенциальные функции хорошо описываются потенциалами Морса. Вблизи поворотных точек, где квазиклассические решения испытывают разрыв, они аппроксимируют точные волновые функции Морса соответствующими участками функций Эрмита. В дальнейшем этим методом было проведено несколько конкретных расчетов¹¹⁸⁻¹²⁰. Различные варианты метода ВКБ применительно к расчетам $q_{v'v''}$ для двухатомных молекул рассмотрены в работе¹²¹.

С помощью обобщенного квазиклассического метода Петрашена — Фока Жирновым¹²² получены приближенные решения уравнения Шредингера с потенциалами Морса, непрерывные во всем интервале изменения межъядерных расстояний (включая и точки поворота), сравнимо просто выражющиеся через функции Эрмита и более приспособленные для расчетов¹⁵¹ факторов $q_{v'v''}$ при любых значениях колебательных квантовых чисел. В последующей его работе¹²³ этим методом построены колебательные волновые функции, соответствующие истинным кривым потенциальной энергии двухатомных молекул как для дискретного, так и для непрерывного спектра. В работе¹²⁴ на электронной вычислительной машине методом ВКБ рассчитаны факторы $q_{v'v''}$ для двух переходов в молекуле H_2 , предполагая, что потенциальные функции имеют вид, данный Гульбертом — Гиршфельдером.

Трехпараметрическая кривая Морса (2,2) и пятипараметрическая кривая Гульбера — Гиршфельдера (2,4) являются наиболее точными аналитическими представлениями молекулярных потенциалов. Однако и они отличаются от истинных потенциалов молекул особенно при высоких колебательных квантовых числах. В последнее время для многих молекул на основе спектроскопических данных были построены истинные потенциальные кривые электронных состояний методом Клейна — Данхема и методом Ридберга — Клейна — Рисса, усовершенствованным Вандерслайсом (см., например,¹³⁹). Было показано, что точки поворота истинных молекулярных осцилляторов смешены относительно поворот-

ных точек осциллятора Морса и Гульберта — Гиршфельдера, причем смещение быстро растет с увеличением колебательного квантового числа.

Иногда для улучшения соответствия аналитического и истинного потенциалов в выражение (2,2) вместо энергии диссоциации, определенной по формуле (2,3), подставляют ее экспериментальное значение. В этом случае говорят о квазиморсовской потенциальной функции. В качестве примера на рис. 2 для основного состояния молекулы NO $X^2\Pi_{3/2}$ приведены истинная потенциальная кривая, кривые Гульберта — Гиршфельдера, Морса и квазиморсовская потенциальная кривая, для которой

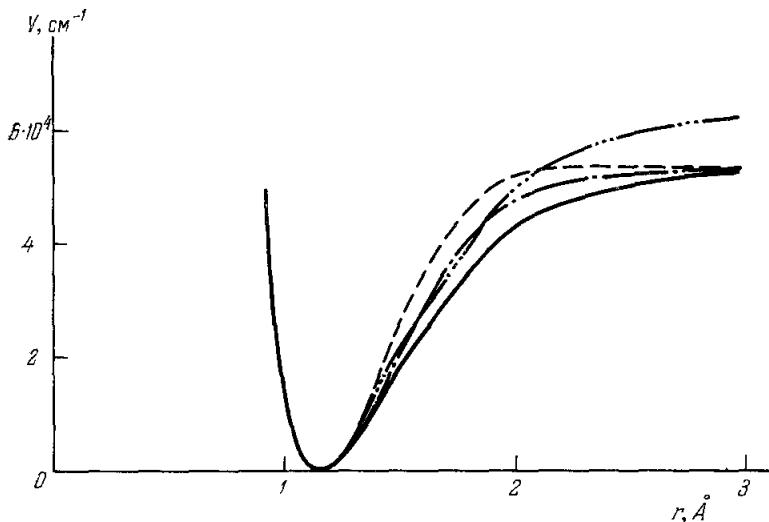


Рис. 2. Кривые потенциальной энергии состояния $X^2\Pi_{3/2}$ молекулы NO, полученные различными способами.
 — · · · — кривая Морса, — — — кривая Гульберта — Гиршфельдера;
 — : — кривая Ридберга — Клейна — Рисса; — — квазиморсовская кривая.

использовано значение диссоциационной энергии из термохимических таблиц. Как видно, правые ветви кривых существенно расходятся, особенно для потенциала Морса. Поскольку это отклонение, как уже указывалось, может приводить к серьезным ошибкам в расчетах $q_{v'v''}$, усилия исследователей были направлены на получение колебательных волновых функций для истинных потенциальных кривых.

В работах¹²⁵⁻¹²⁸ предпринята попытка уточнения расчетов факторов Франка — Кондона для нескольких молекул таким путем. Предложенный в¹²⁶ метод состоит в том, что истинная потенциальная кривая, полученная методом Ридберга — Клейна — Рисса, делится на ряд описываемых квадратными трехчленами сегментов, используемых для расчета квазиклассических волновых функций. Отмечено, что отличие квазиклассической волновой функции, соответствующей истинному потенциалу, от волновой функции Морса для нескольких колебательных уровней C_2 таково, как и ожидалось из форм истинного и морсовского потенциалов. В работе¹²⁷ морсовые волновые функции основного состояния и квазиклассические колебательные волновые функции возбужденного состояния, полученные на базе истинных потенциалов Ридберга — Клейна — Рисса аналитическим и численным методами, использованы для вычисления факторов Франка — Кондона системы RbH. Аналогичным способом рассчитаны факторы $q_{v'v''}$ для систем полос C_2 ¹²⁸.

Результаты расчета колебательных волновых функций для молекулярного иона N_2^+ представлены французскими авторами¹²⁹⁻¹³¹. Отметим работу¹³¹, в которой истинная потенциальная кривая строится на основе экспериментальных термов путем последовательных приближений. Эта потенциальная кривая используется для отыскания приближенной волновой функции при решении соответствующего уравнения Шредингера на аналоговой машине. В¹³² отмечено согласие решений уравнения Шредингера на машине-аналоге с квазиклассическими волновыми функциями.

Жермен¹³³⁻¹³⁵ разработал метод вычисления факторов Франка — Кондона для кривых потенциальной энергии Клейна — Данхема и применил его к расчету на электронной счетной машине для ряда полос системы Шумана — Рунге O_2 . Обнаружены отдельные отклонения результатов от морсовских факторов $q_{v'v''}$, составляющие, например, для полосы (8,4) 30%.

Используя численный метод решения радиального уравнения Шредингера, описанный в¹³⁷, в работах^{138-140, 245, 251} на ЭВМ рассчитаны факторы Франка — Кондона на основе истинных потенциалов при учете колебательно-вращательного взаимодействия для систем полос J_2 , Na_2 , RbH и N_2 . Здесь также обнаружены значительные отличия от морсовых факторов $q_{v'v''}$. Отмечено, что вследствие быстрых осцилляций колебательных волновых функций для высоких v' и v'' сдвиг потенциала только на 0,002 Å существенно изменяет расчетные величины $q_{v'v''}$. Показано, что пренебрежение колебательно-вращательным взаимодействием дает ошибку $\pm 10\%$ для вращательного числа $J = 34$ и $\pm 20\%$ для $J = 113$. Влияние колебательно-вращательного взаимодействия на вероятности переходов для радикала OH рассматривалось в^{141, 267}. Этот же метод¹³⁷ непосредственного численного решения на ЭВМ радиального уравнения Шредингера для произвольной потенциальной функции использовал Спинделер¹⁴² при расчетах $q_{v'v''}$ для полос CN и C_2 . При оценке чувствительности расчетов к малым изменениям в значениях точек поворота потенциальных функций (т. е. к точности расчета РКР-кривых) получено, что ошибка в 0,1% для точек поворота нулевого колебательного уровня потенциальной кривой верхнего состояния $A^2\Pi$ приводит к 1%-ной ошибке в значении $q_{v'v''}$ полосы (0,0) красной системы CN.

В появившейся недавно работе Флина и др.¹⁴³ приведены большие таблицы факторов Франка — Кондона для γ ($v'' \leq 36$, $v' \leq 12$) и β ($v'' \leq 33$, $v' \leq 12$) полос NO, полученных на основе потенциальных функций, построенных методом Ридберга — Клейна — Рисса. Благодаря использованию непрерывных решений уравнения Шредингера, получаемых на аналоговой машине, устраняются трудности численного интегрирования, связанные с осцилляторной природой волновых функций особенно при высоких квантовых числах. Интересно, что для полосы (0,0) γ -системы фактор q_{00} отличается от морсовского на 40%, несмотря на совпадение истинных и морсовых потенциальных кривых для нулевых уровней. Авторы объясняют это тем, что участки волновых функций, расположенные за классическими точками поворота для данного уровня, изменяются благодаря различию потенциальных функций, находящихся выше этого уровня. Вследствие этого совпадение приближенного и истинного потенциалов для данного колебательного уровня не может служить указателем точности расчета волновых функций и факторов $q_{v'v''}$. Несколько чувствительными являются результаты расчета $q_{v'v''}$ к форме потенциальной кривой, видно из рис. 3, где сопоставлены для прогрессии $v' = 7$ факторы $q_{v'v''}$ из обсуждаемой работы¹⁴³ и морсовые

факторы Франка — Кондона¹¹² для перехода $A^2\Sigma - X^2\Pi_{3/2}$. Различные потенциальные функции нижнего состояния для этого перехода NO сравнивались на рис. 2.

Изложенная в настоящей главе эволюция методов расчета факторов Франка — Кондона является иллюстрацией случая, когда применение вычислительных машин позволяет по существу исчерпать проблему. В настоящее время стоит задача охвата как можно большего числа переходов в двухатомных молекулах расчетами величин $q_{v'v''}$ на базе истинных потенциалов, а также уточнения и улучшения имеющихся способов построения истинных потенциальных кривых.

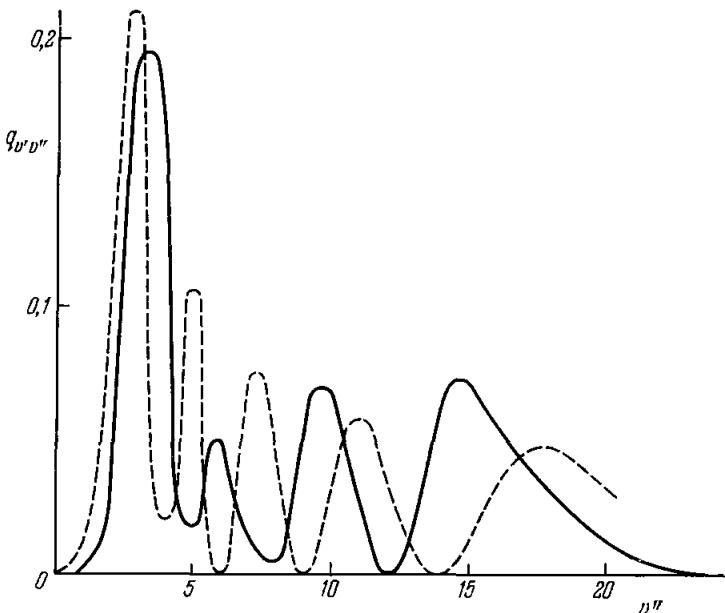


Рис. 3. Зависимость факторов $q_{v'v''}$ от колебательного числа v'' для прогрессии $r' = 7$ у-системы NO.
 — факторы $q_{v'v''}$ для истинных потенциалов; - - — факторы $q_{v'v''}$ для потенциалов Морса.

При изучении характера изменения рядов факторов Франка — Кондона с изменением молекулярных параметров полезными являются трехмерные представления $q_{v'v''}$, в которых колебательные квантовые числа v' и v'' даны как независимые переменные. Подобные трехмерные $q_{v'v''}$ -поверхности приведены в работах^{89, 97, 144}. Геометрические места наиболее интенсивных полос в таблицах факторов Франка — Кондона, или так называемые параболы Кондона, исследованы вновь в двух недавних работах Николса^{145, 146}. Он получил уравнения, определяющие связь v' и v'' для основной и вторичных парабол Кондона. Интерполяционным кривым для вычисления факторов $q_{v'v''}$ посвящены его работы^{147, 148}. С помощью интерполяционных методов получены факторы Франка — Кондона для большого числа систем полос молекул воздуха¹⁴⁹ и углеродо-воздушной смеси¹⁵⁰. В таблице обзора¹ представлены электронно-колебательные системы полос двухатомных молекул, для которых производились теоретические расчеты относительных колебательных вероятностей переходов. Сохраняя преемственность этой таблицы, мы продолжили ее на материалах, появившихся в свет после выхода работы¹, доведя обзор по расчетам факторов Франка — Кондона до 1965 г. Характерно, что наша табл. II.

Таблица II

Электронные переходы в двухатомных молекулах, для которых рассчитаны факторы Франка—Кондона

| Молекула | Система | Электронный переход | Литература | Метод вычисления |
|-----------------|------------------------------|---------------------------------|--|-------------------------------------|
| AlO | | $A^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ | 92 103, 246 | ж) |
| B ₂ | | $A^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ | 8 | е) |
| BH | | $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ | 8 | е) |
| BN | | $A^3\Pi - X^3\Pi$ | 8 | е) |
| BO | α -система | $A^2\Pi_l - X^2\Sigma^+$ | 8, 75 | е) |
| | β -система | $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ | 8 | е) |
| | Интеркомбинационная | $B^2\Sigma^+ - A^2\Pi_l$ | 8 | е) |
| | | $A^1\Sigma - X^1\Sigma$ | 62 80 80 108 | д) б) е) ж) |
| BaO | | | 80 75 87 42 42 42 | б) е) е) в, г) д) ж) |
| BeO | Сине-зеленая | $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ | 80 80 75 87 42 42 42 | б) е) е) в, г) д) ж) |
| C ₂ | Свана | $A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$ | 8 107 128 142 260 | е) ж) е, з, к) л) ж) |
| | Мелликена | $d^1\Sigma_u^+ - a^1\Sigma_g^+$ | 8 260 | е) ж) |
| | Деландра — Азамбуха | $c^1\Pi_g - b^1\Pi_u$ | 8 260 | е) ж) |
| | Филлипса | $b^1\Pi_u - a^1\Sigma_g^+$ | 8 107 66 142 260 | е) ж) ж) д) ж) |
| | Фокса — Герберга | $B^3\Pi_g - X^3\Pi_u$ | 8 128 260 | е) е, з, к) ж) |
| CH | Баллик — Раммая | $A^3\Sigma - X^3\Pi$ | 260 | ж) |
| | Фреймарка | $e^1\Sigma_g^+ - b^1\Pi_u$ | 260 | ж) |
| | $\lambda = 3900 \text{ \AA}$ | $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$ | 109 | ж) |
| | $\lambda = 4300 \text{ \AA}$ | $A^2\Delta - X^2\Pi$ | 109 | ж) |
| CH ⁺ | | $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ | 8, 75 | е) |
| CN | Фиолетовая | $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ | 37 98 142 | в) ж) л) |
| | Красная | $A^2\Pi_l - X^2\Sigma^+$ | 98 116 142 | ж) з, и) л) |
| CO | Четвертая положительная | $A^1\Pi - X^1\Sigma$ | 37 76 107 96 120 | в) е) ж) ж) ж, з) |
| | Третья положительная | $b^3\Sigma^+ - a^3\Pi_r$ | 75 107 | е) ж) |
| | Ангстрёма | $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ | 75 107 | е) ж) |

Продолжение табл. II

| Молекула | Система | Электронный переход | Литература | Метод вычисления |
|-----------------|--|--|-----------------------------------|-------------------------------------|
| | Камерона Гопфильда — Берджа <i>b</i> Гопфильда — Берджа <i>a</i> Триплетная | $a^3\Pi - X^1\Sigma^+$ $b^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ $a'^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ $d^3\Pi - a^3\Pi$ | 96 96 96 60 125 61 | ж) ж) ж) ж) ж, р) ж) |
| | (CO) $X^1\Sigma - (\text{CO}^+) X, A, B$ | | 100, 101 67 | ж) |
| CO ⁺ | Хвосты комет Первая отрицательная | $A^1\Pi_u - X^2\Sigma^+$ $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ | 93 37 93 96 | ж) в) ж) ж) |
| CS | Бальде — Джонсона | $B^2\Sigma^+ - A^1\Pi_u$ $A^1\Pi_u - X^1\Sigma$ | 93 38 252 | ж) в) ж) |
| CaII | | $A^2\Pi - X^2\Sigma$ | 80 80 | б) е) |
| CaO | Вторая инфракрасная | $1\Sigma^+ - 1\Sigma$ | 108 151 | ж) з) |
| CrO | | $A - X$ | 105 | ж) |
| H ₂ | Лаймана | $1\Sigma_u^+ - 1\Sigma_g^+$ | 124 257 | з, п) ж) |
| | | $1\Pi_u - 1\Sigma_g^+$ | 124 | з, п) |
| | Вернера | $D^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ (H ₂) $X^1\Sigma_g^+ - (\Pi_2^+) X^2\Sigma_g^+$ | 67 253 67 | ж, р) ж) ж, р) |
| | | (HD) $X^1\Sigma_g^+ - (\text{HD}^+) X^2\Sigma_g^+$ (D ₂) $X^1\Sigma_g^+ - (\text{D}_2^+) X^2\Sigma_g^+$ | 253 253 67 | ж) ж) ж) |
| | | (HCl) $X^1\Sigma^+ - (\text{HCl}^+) X^2\Pi_i$ (HCl) $X^1\Sigma^+ - (\text{HCl}^+) A^2\Sigma^+$ | 67 67 | ж, р) ж, р) |
| He ₂ | | $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ | 249 | ж, п) |
| HgCl | | | 250 | б) |
| J ₂ | | $B^3\Pi_{0u}^+ - X^1\Sigma_{0g}^+$ | 97 | ж) |
| LaO | Желто-зеленая | $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ | 138-140, 251 44 | л) в) |
| | Красная | $A^2\Pi_{1/2, 3/2} - X^2\Sigma$ | 108 | ж) |
| Li ₂ | Красная | $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ | 119 | ж, з, д) |
| | Зеленая | $B^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ | 119 | ж, з, е) |
| MgH | | $A^2\Pi - X^2\Sigma$ | 80 80 | б) е) |
| MgO | Зеленая | $B^1\Sigma - X^1\Sigma$ | 39 82 80 80 | в) е) б) е) |
| MgO | Зеленая | $B^1\Sigma - A^1\Pi$ | 213 108 92 92 | ж) ж) ж) ж) |
| N ₂ | Вторая положительная | $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ | 91 245 254 | ж) л) ж, р) |
| | Первая положительная | $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ | 91 254 109 245 | ж) ж, р) ж) л) |

Продолжение табл. II

| Молекула | Система | Электронный переход | Литература | Метод вычисления |
|----------|--|--|---|-------------------------------------|
| N_2^+ | Вегарда — Каплана | $A^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ | 91 254 96 245 | ж) |
| | Лаймана — Берджа — Гопфильда | $a^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$ | 96 245 254 | ж, р) ж) ж, р) |
| | Берджа — Гопфильда <i>b</i> | $b^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ $X^1\Sigma_g^+ - C^3\Pi_u$ | 96 96 245 | ж) ж) ж) |
| | Гейдона — Грина | $^3\Sigma - ^3\Pi$ $(N_2) X^1\Sigma_g^+ - (N_2^+) X^2\Sigma_g^+$ | 99 91, 96 67 | ж) ж) ж, р) |
| | | $(N_2) X^1\Sigma_g^+ - (N_2^+) A^2\Pi$ | 91, 96 67 | ж) ж, р) |
| | | $(N_2) X^1\Sigma_g^+ - (N_2^+) B^2\Sigma$ | 91, 96 67 | ж) ж, р) |
| | | $(N_2) X^1\Sigma_g^+ - (N_2^+) B^3\Pi_g$ | 96 | ж) |
| | | $(N_2) X^1\Sigma_g^+ - (N_2^+) ^2\Pi_g$ | 96 | ж) |
| | | $(N_2) X^1\Sigma_g^+ - (N_2^+) C^3\Sigma^+$ | 96 | ж) |
| | Майнела | $A^3\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$ | 91 254 | ж) ж, р) |
| NO | Первая отрицательная | $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ | 91 131 254 | ж) о) ж, р) |
| | Вторая отрицательная Женин — д'Инкан | $C^2\Sigma_g^+ - X^2\Sigma_g^+$ $^2\Pi_g - A^2\Pi_u$ $D^2\Pi_g - A^2\Pi_u$ | 96 94, 96 129 254 | ж) ж) ж) |
| | β -система | $B^2\Pi - X^2\Pi$ | 75 46 107 92, 256 112 254 143 | е) а) ж) ж, р) ж) ж) |
| | γ -система | $A^2\Sigma - X^2\Pi$ | 75 46 107 92, 256 112 254 143 | е) а) ж) ж, р) ж) |
| | δ -система | $C^2\Pi - X^2\Pi$ | 114 256 254 114 | ж) ж) ж, р) ж) |
| | ϵ -система | $D^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ | 114 256 254 114 | ж) ж) ж, р) ж) |
| | Огавы 1 Огавы 2 | $B', ^2\Delta - B^2\Pi$ $b^4\Sigma - a^4\Pi$ | 256 109 256 | ж) ж) ж) |
| | β' -система γ' -система Феста 1 | $B', ^2\Delta - X^2\Pi$ $E^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ $D^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ | 256 256 256 | ж) ж) ж) |

Продолжение табл. II

| Молекула | Система | Электронный переход | Литература | Метод вычисления |
|-----------------------------|--------------------------|---|--|--|
| NO | Феста 2 «M»-полосы | $E^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ $a^4\Pi - X^2\Pi$ | 256 256 254 100, 101 67 139 | ж) ж) ж) ж, р) ж) ж, р) ж) |
| Na ₂ | | (NO) $X^2\Pi - (\text{NO}^+) X, A$ | | |
| O ₂ | Шумана — Рунге | $B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^+$ | 47 8 89 90 96 113 136 118 133-135 254 | п) е) ж) ж) ж) ж) ж, д) ж, з) ж) |
| | Герцберга I | $A^3\Sigma_u^+ - X^3\Sigma_g^-$ | 259 254 | ж) ж, р) |
| | Герцберга II | $C^1\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ | 259 | ж) |
| | Герцберга III | $D^3\Delta_u - X^3\Sigma_g^-$ | 259 | ж) |
| | Чемберлея | $D^3\Delta_u - a^1\Delta_g$ | 259 | ж) |
| | Бройда — Гейдона | $A^3\Sigma_u^+ - b^1\Sigma_g^+$ | 259 | ж) |
| | Ноксона | $b^1\Sigma_g^+ - a^1\Delta_g$ | 259 | ж) |
| | Атмосферная | $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$ | 259 254 | ж) ж, р) |
| | Инфракрасная атмосферная | $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$ | 259 254 75 | ж) ж, р) е) |
| | | (O ₂) $X^3\Sigma_g - (\text{O}_2^+) X, a, A, b$ | 100, 101 67 | ж) ж, р) |
| O ₂ ⁺ | Первая отрицательная | $b^4\Sigma_g^- - a^4\Pi_u$ | 258 | ж) |
| | Вторая отрицательная | $A^2\Pi_u - X^2\Pi_g$ | 65 75 258 254 | м) е) ж) ж, р) |
| OD | | | 111 | ж) |
| OH | Фиолетовая | $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ | 40 8 111, 255 141 | в, г) е) ж) п) |
| PbO | | $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ $D - X^1\Sigma^+$ | 110 8 | ж) е) |
| PN | | $A - X^1\Sigma^+$ | 8 | е) |
| RbH | | $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ $1\Sigma - 1\Sigma$ | 88 27 139 | е) ж, з, л) к) |
| SeO | | $A^2\Pi - X^4\Sigma$ | 108 | ж) |
| SH | | $B^2\Sigma - X^4\Sigma$ | 108 | ж) |
| SD | | $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ | 75 | е) |
| SiN | | $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ | 75 | е) |
| SiO | | $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ | 102 77 92 | ж) е) ж) |
| SrO | | $A^1\Sigma - X^1\Sigma$ | 92 | ж) |

Продолжение табл. II

| Молекула | Система | Электронный переход | Литература | Метод вычисления |
|----------|---------------------------|-------------------------|------------------------|----------------------|
| TiO | α-система | $C^3\Pi - X^3\Pi$ | 80 80 104 106 | е) ж) ж) ж) |
| | | $A^3\Delta - X^3\Pi$ | 80 83 80 92 | ж) е) ж) ж) |
| | γ-система | $A^3\Delta - X^2\Delta$ | 106, 214 | ж) |
| | | | 80 | ж) |
| VO | Сине-зеленая Оранжевая | $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ | 80 108 | ж) ж) |
| | | $A^2\Pi - X^2\Sigma$ | 80 | е) |
| YO | α-система | $C^3\Delta - X^3\Delta$ | 80 80 | ж) е) |
| | | $A^3\Phi - X^3\Delta$ | 80 80 | е) ж) |
| | γ-система | | | |
| ZrO | | | | |

а) Гармоническое приближение; б) метод возмущения гармонических волновых функций; в) расчет по формулам Майнебака; г) расчет по формулам Хэтчисона; д) метод «искаженных» волновых функций; е) метод «упрощенного» потенциала Морса; ж) интегрирование волновых функций потенциала Морса; з) квазиклассические волновые функции; и) потенциальная функция Гульберта—Гиршфельдера; к) потенциальные кривые Клейна—Данхема; л) потенциальные кривые Ридберга—Клейна—Рисса; м) приближенный метод на основе потенциала Морса; н) δ-видные волновые функции нижнего состояния; о) потенциальная кривая Морса, деформируемая по спектроскопическим данным для сближения с истинной; п) учет колебательно-вращательного взаимодействия при потенциале Морса—Пекерис; р) расчет проведен для изотопических молекул.

отражающая работы по вычислениям величин $q_{v'v''}$ за последние семь лет, превосходит по объему таблицу обзора¹, суммирующую результаты за значительно больший промежуток времени.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЕРОЯТНОСТЕЙ ПЕРЕХОДА

В течение десятков лет классическими источниками измерений атомных вероятностей перехода являлись электрическая дуга и так называемая печь Кинга. Электрическая дуга между угольными электродами с набивкой (включающей исследуемый элемент) была применена для измерения вероятностей перехода многих линий атомов. Требуемое по условиям метода термодинамическое равновесие было многократно обнаружено в дуговом разряде при атмосферном давлении и в последнее время считается само собой разумеющимся. Это соображение не носит, однако, абсолютного характера: так, например, в ^{163}La обнаружено отсутствие равновесия в дуге, горящей в Не и Ar при достаточно больших токах разряда.

К отрицательным моментам данного источника необходимо отнести следующие:
1) Пространственная неоднородность. Если она имеет аксиально-симметричный характер (это далеко не всегда так), то истинная топография распределения излучателей в разряде может быть выявлена при использовании методики поперечных спектров с последующей обработкой по методу интегралов Абеля¹⁵³. 2) Временная и пространственная нестабильность — «бегание» дуги. 3) Загрязненность плазмы разряда материалом электродов. 4) Наконец, высокая температура дугового разряда ($>6000^\circ\text{K}$) препятствует изучению многих двухатомных молекул, имеющих низкую энергию диссоциации. В ^{154}Sm предложен несколько модифицированный дуговой разряд, в котором устранены недостатки, отмеченные в пп. 2 и 3, аксиально-стабилизированный потоком исследуемого газа. Отток исследуемого газа осуществляется через кольцевые каналы, окружающие массивные металлические электроды, охлаждаемые водой. Подобный дуговой разряд в чистом азоте был применен в ^{155}Gd для измерения вероятностей перехода для первой положительной системы N_2 .

Упомянутая выше печь Кинга успешно использовалась в различных модификациях для исследования излучения и поглощения света как атомами (см., например, ¹⁵⁶), так и молекулами, однако в последнее время она используется редко в связи с большой громоздкостью и рядом специфических трудностей (не последнее место занимает здесь конденсация исследуемых веществ на наблюдательных окошках).

За последнее время разработан новый источник излучения, достаточно гибкий и универсальный — ударная труба. Как известно ¹⁵⁷⁻¹⁵⁸, с помощью методики ударной трубы можно производить адабатический нагрев газовых образцов в термических условиях. При этом образцы

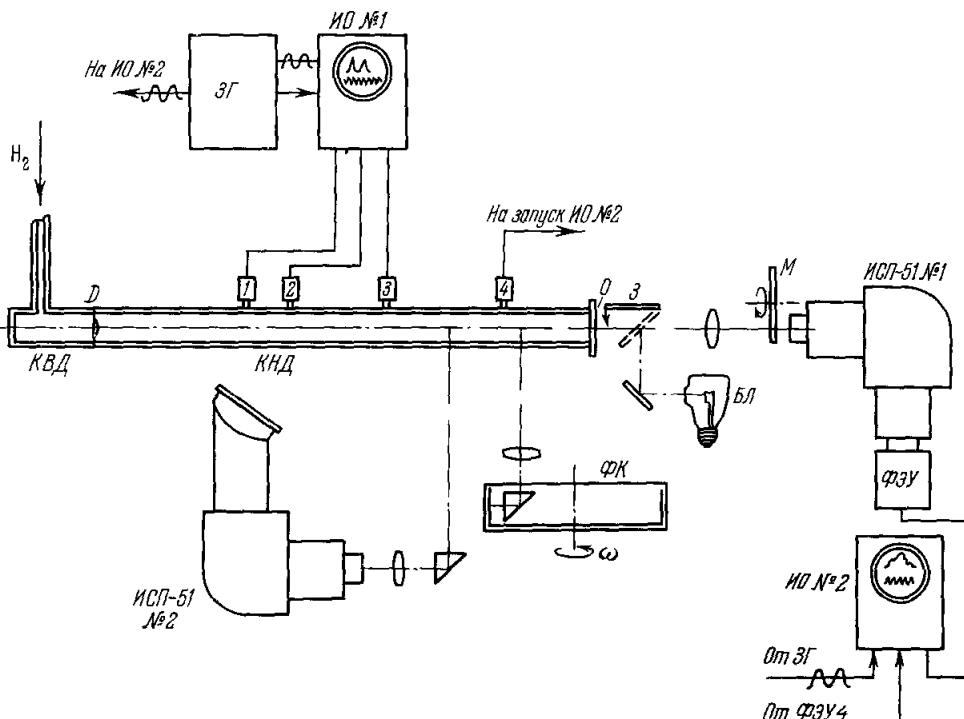


Рис. 4. Схема расположения аппаратуры при работе с ударной трубой по методу излучения.

оказываются достаточно однородными, а параметры газа в образце могут быть с достаточной точностью заданы и выдержаны. Нестационарность процессов в трубе и их кратковременность приводят к необходимости использования сравнительно сложной регистрирующей аппаратуры. Однако эта же кратковременность адабатического нагрева образца значительно обогащает метод, приводя к возможности изучения не только устойчивых молекул, но и промежуточных продуктов реакций, радикалов.

Рассмотрим типичный эксперимент такого рода. На рис. 4 приведена схема экспериментальной аппаратуры, примененной для измерения вероятностей перехода полос Свана молекулы C_2 ¹⁵⁹. Ударная труба состоит из стальной камеры высокого давления (КВД) и стеклянной камеры низкого давления (КНД) (диаметр — 30 мм, длина — 1500 мм). После разрыва диафрагмы D вправо по КНД распространяется ударная волна, разогревающая газовую смесь до свечения. Фотоумножители 1 и 4 обеспечивают пусковые сигналы для импульсных осциллографов, один из которых (ИО № 1) записывает сигналы фотоумножителей 2 и 3 и служит для измерения скорости падающей ударной волны; второй осциллограф

(ИО № 2) записывает сигнал, пропорциональный излучению газа в интервале длин волн от $\lambda_1 = 5090 \text{ \AA}$ до $\lambda_2 = 5170 \text{ \AA}$ (полосы (0,0), (1,1), (2,2) системы Свана). Этот сигнал выдает фотоэлектрическая приставка ФЭП, которой снабжен спектрограф (ИСП-51 № 1), получающий излучение через торцевое окно КИД. Спектрограф ИСП-51 № 2 служит для получения спектрограмм свечения. Барабанная фотокамера ФК регистрирует картину течения газа при отражении ударной волны от торца. В частности, с помощью фоторегистрограмм, зная скорость развертки (ω), возможно сопоставить определенную глубину излучающего слоя газа за отраженной волной каждой точке осциллограмм свечения газа. Полезно заметить, что в случае малой оптической толщины излучающего слоя нарастание интенсивности со временем, записываемое осциллографом, имеет линейный вид¹⁶⁰. Это свойство подобного расположения аппаратуры весьма ценно и выгодно отличает данную методику от такого расположения, когда фотометрируемое излучение отбирается не через торцевое, а через боковое окно в КИД. В последнем случае вопрос о наличии или отсутствии реабсорбции в источнике остается открытым и для выяснения его требуются дополнительные исследования. После проведения эксперимента производится калибровка чувствительности фотометрической установки (ИСП-51 № 2 плюс ФЭУ) с помощью излучения стандартного источника сравнения — бандлампы БЛ, модулятора M и поворотного зеркала З.

Таковы типичные условия работы с ударной трубой в качестве спектроскопического источника излучения. С аналогичными работами можно ознакомиться в^{161–163, 271–273}. Применение методики излучения особенно оправдано при изучении переходов, не включающих основной уровень молекулы, например 1-я и 2-я положительные системы N_2 . При изучении переходов, включающих основной уровень, более целесообразно в большинстве случаев применение методики поглощения.

Метод поглощения в значительной мере свободен от недостатков рассмотренной методики, в частности, при его реализации не требуются столь высокие температуры, как в методе излучения. Пусть поток $I_0(v) dv$ падает на слой поглощающего газа и проходит путь l в поглощающем веществе. Тогда в случае слабого поглощения ($K_v l \ll 1$)

$$A \equiv \int \left(1 - \frac{I_l(v)}{I_0(v)} \right) dv = \frac{\pi e^2}{m_0 c} l f_{mn} N_n. \quad (3,1)$$

Экспериментальное определение полного поглощения A дает возможность вычислить по (3,1) $f_{mn} N_n$. Недостатком данного метода является, во-первых, необходимость проверки выполнимости соотношения $K_v l \ll 1$ и, во-вторых, низкая точность абсорбционного эксперимента при условии $K_v l \ll 1$.

Развитие последнего метода на случай больших оптических толщин дает способ определения f_{mn} , вполне свободный от перечисленных недостатков и позволяющий работать с большими оптическими толщинами газов. Этот метод оказался особенно удобным в случае молекулярных спектров, соответствующих переходам, включающим основное состояние молекулы.

Из (1,4) и (1,12) получаем

$$\int K_v dv = \frac{8\pi^3}{3\hbar e} N_{m''J''} v_{mn} v'' J' J'' |R_e^{nm}|^2 g_{v''v''} \frac{S_{J'J''}}{2J'' + 1}. \quad (3,2)$$

Таким образом, для определения $|R_e|$ по (3,2) требуется экспериментально измерить $\int K_v dv$ хотя бы для одной вращательной линии

в спектре поглощения газа и знать $N_{mv''j''}$, которая при термическом равновесии определяется по формуле Больцмана. Используя (3,2), можно в принципе получить $|R_e^{nm}|^2$, измеряя $\int K_v dv$ только для одной вращательной линии. Однако если полосы, соответствующие различным колебательным переходам (v' , v''), могут быть выделены в спектре и промерены по отдельности, то можно воспользоваться более простыми соотношениями и получить более высокую точность. Используя (1,4) и (1,14) с заменой $N_{mv''j''}$ по формуле Больцмана, для целой полосы получим

$$\int_{v'v''} K_v dv = \frac{8\pi^3 v}{3hc} \frac{N_0}{Z_{\text{эл}} Z_{\text{кол}}} e^{-\frac{E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}}}{kT}} |R_e^{nm}|^2 q_{v'v''}. \quad (3.3)$$

С помощью (3,3) можно рассчитать $|R_e^{nm}|^2$, измерив $\int K_v dv$ для целой электронно-колебательной полосы.

Преимущество данного метода заключается в том, что в данном случае не требуются столь высокие температуры, как в методе излучения,— особенно если m (нижнее электронное состояние перехода) является основным состоянием молекулы. Другим существенным методическим упрощением (по сравнению с излучением) является то, что здесь снимается требование равенства геометрических факторов при регистрации излучения исследуемого и эталонного источника, чем снимается опасность серьезных методических ошибок. Недостатком рассмотренного метода является потребность в дополнительном (просвечивающем) источнике сплошного спектра, а также необходимость учета влияния аппаратной функции прибора на измеряемые значения $\int K_v dv$. Численное значение этой величины, полученное с реальным спектральным прибором, зависит от аппаратной функции^{164–165}, оказываясь заниженным. Неучет этого фактора в старых измерениях приводил зачастую к серьезным ошибкам¹⁶⁶.

В послевоенные годы Вильсоном и Уэллом была развита так называемая «экстраполяционная методика» устранения влияния аппаратной функции¹⁶⁷, суть которой заключается в следующем. Рассматривается интегральный показатель поглощения

$$\left\{ \int K_v dv \right\}_{v'v''} \equiv \alpha_{v'v''} \equiv \frac{1}{pl} \int \ln \frac{I_{0v}}{I_v} dv. \quad (3.4)$$

В результате эксперимента получается не истинное значение $\alpha_{v'v''}$, а наблюдаемое $\alpha'_{v'v''} < \alpha_{v'v''}$. Вильсон и Уэллс¹⁶⁷ показали, что

$$\lim_{pl \rightarrow 0} \alpha'_{v'v''} = \alpha \quad (3.5)$$

при условии, что зависимостью K_v от v в пределах $\phi(v)$ можно пренебречь (т. е. $K_v = \text{const}$ на ширине аппаратной функции). При практической реализации методики вычисляют

$$B \equiv \int \ln \left(\frac{I_{0v}^{\text{набл}}}{I_v^{\text{набл}}} \right) dv = \alpha' pl \quad (3.6)$$

и строят графическую зависимость B от pl . При убывающих значениях pl получаются все возрастающие значения α' (α' в данном случае представляет собой угловой коэффициент наклона экстраполяционной кривой), пока при достаточно малых pl не получается $\alpha' = \text{const} \equiv \alpha$ — действительному значению, неискаженному влиянием аппаратной функции.

Следует заметить, что, вообще говоря, условие $pl \rightarrow 0$ может быть выполнено двумя методически неравнозначными способами: 1) $p = \text{const}$, $l \rightarrow 0$ и 2) $l = \text{const}$, $p \rightarrow 0$. Первый способ несколько громоздок, так как требует применения смесных кювет и точного выдерживания прочих условий (концентрации). Второй способ также не очень удобен, так как при манипулировании с малыми добавлениями поглощающего газа относительно возрастает влияние на рабочие концентрации процессов адсорбции и десорбции молекул на стенах кюветы¹⁶⁸. Поэтому некоторыми исследователями, в частности Пеннером и Вебером¹⁶⁸⁻¹⁶⁹, была развита методика, связанная с уширением вращательных линий за счет лоренцевых соударений с молекулами постороннего газа, вводимого в кювету под сравнительно высоким давлением. Можно показать¹⁶⁸, что результат такой операции будет равносителен экстраполяции Вильсона и Уэллса, т. е. $\alpha' \rightarrow \alpha$ по мере увеличения давления постороннего газа. Из приведенных соображений яствует, что при достаточно больших давлениях постороннего газа, так же как и при достаточно малых pl , возможно непосредственное применение соотношения (3,3) и влиянием аппаратной функции можно пренебречь. Для того чтобы практически удостовериться в возможности пренебрежения аппаратной функцией, имеет смысл произвести измерения при различной величине аппаратной функции, например, варьируя ширину входной щели спектрального аппарата. Если при этом (при прочих равных условиях) получаются постоянные значения $\int K_v dv$, то аппаратную функцию можно считать исключенной.

Постановка эксперимента при поглощении света в газе при комнатной температуре достаточно проста. Ознакомиться с экспериментами такого рода можно в⁴. Обычно установка включает источник сплошного спектра, излучение от которого проходит через кювету, содержащую исследуемую газовую смесь, и попадает в спектральный прибор, регистрирующий спектр поглощения. В качестве источников сплошного спектра применяются вольфрамовые ленточные лампы, а при работе в ультрафиолетовой области — водородная лампа или газоразрядные лампы высокого давления (типа ГСВД-120, ДКСП-1000). В последнем случае возникает специфическая трудность, связанная с влиянием сильного рассеянного излучения, обусловленного характером спектрального распределения такого источника. По этой причине следует избегать применения в таких измерениях спектральных приборов, построенных по автоколлимационной схеме.

При желательности изучения переходов с $v'' > 0$ следует проводить измерения с горячими газами. Поглощающая кювета помещается при этом в печь того или иного типа¹⁷⁰⁻¹⁷¹. Однако применение нагрева зачастую ограничивается ускорением термического спада исследуемых компонент¹⁷¹. Выйти из этого затруднения можно, используя ударную трубу, в которой нагрев исследуемого газового образца производится достаточно быстро, и получая спектр поглощения за десятки микросекунд с применением импульсного источника света высокой интенсивности.

В качестве примера рассмотрим условия проведения опыта по получению спектров поглощения NO при температурах до 2500° К¹⁷². Схема расположения аппаратуры приведена на рис. 5. Эксперимент происходит следующим образом. После разрыва диафрагмы вдоль канала начинают двигаться волны сжатия, формирующие ударную волну. Одновременно с этим акустический импульс от удара лещетков диафрагмы по стенкам трубы распространяется вдоль трубы и, обгоняя ударную волну, проходит к цезоэлектрическому датчику D_5 . Возникающий электрический

импульс поступает в блок синхронизации (*БС*), который задерживает поступивший сигнал и в соответствующие моменты времени запускает развертку импульсных осциллографов и импульсный газоразрядный источник ЭВ-45¹⁷³. Излучение источника ЭВ-45 системой зеркал и квадрцевых линз направляется в ударную трубу, пересекает ее в вертикальном направлении на расстоянии 20 мм от отражающего торца и затем фокусируется на щель спектрографа ДФС-13, при помощи которого регистрируется спектр поглощения. Температура измеряется обобщенным методом обращения спектральных линий¹⁷⁴⁻¹⁷⁵. Один из осциллографов (ОК-17МІ) регистрирует сигналы от двухканальной фотоэлектрической приставки

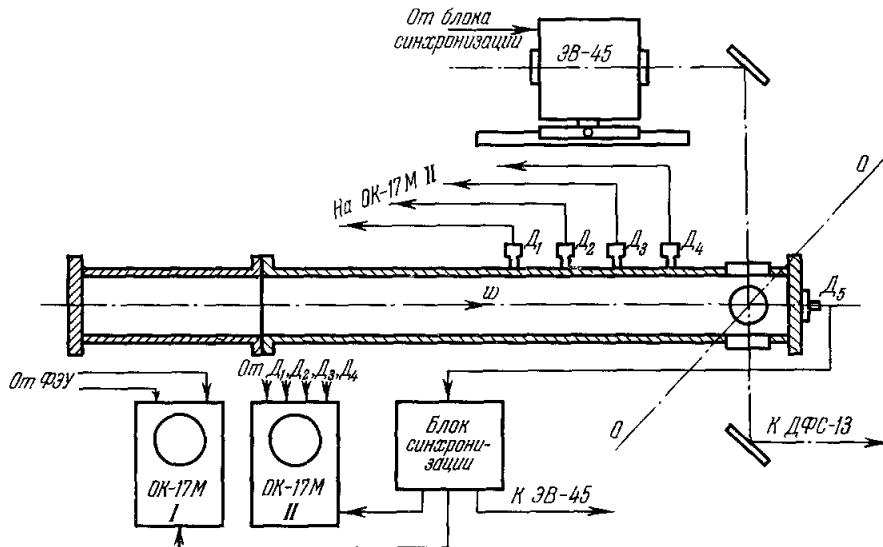


Рис. 5. Схема расположения аппаратуры при работе с ударной трубой по методу поглощения.

(от ФЭУ на рис. 5) спектрографа ИСП-51, применяемого при регистрации температуры, а другой осциллограф (ОК-17МІІ) применяется для регистрации сигналов от пьезодатчиков D_{1-4} системы измерения скорости ударной волны.

При отражении ударной волны от торца ударной трубы исследуемый газ, разогретый падающей и затем отраженной ударными волнами, останавливается и некоторое время находится в покое («стоит») относительно стенок ударной трубы. Время стояния газа, определяемое моментами прихода в данную точку отраженной волны и контактной поверхности¹⁵⁷, было измерено по осциллограммам свечения газа и составляло $\approx 400 \text{ мксек}$. За это время должен быть получен спектр поглощения и осциллограмма для измерения температуры¹⁷².

Полезно отметить характерную особенность данной работы, а именно, снимается спектр поглощения в оксиа азота, неравновесно существующей при рабочих температурах 2500°K около 1300 мксек (метод «вмороженных концентраций»). В принципе можно было бы работать и с равновесными концентрациями поглащающих молекул, как это было сделано при исследовании молекул O_2 ¹⁷⁶⁻¹⁷⁸, CN ¹⁷⁹⁻¹⁸⁰ и C_2 ¹⁵⁹. При 6000°K равновесные концентрации NO достаточно высоки¹⁸², однако в условиях равновесия в газовой смеси обязательно присутствует молекулярный кислород, дающий в исследуемой области сильные полосы Шумана — Рунге, перекрывающиеся с изучаемыми γ -полосами.

Возможность работы с «вмороженными концентрациями» представляет собой уникальную особенность техники ударных труб, значительно расширяющую область возможных применений этой техники. Само собой разумеется, что при планировании подобных экспериментов следует всесторонне проанализировать все наличные сведения о временах релаксации и выбрать время экспозиции в соответствии с этим анализом. Так, в рассмотренной выше работе¹⁷² момент запуска источника ЭВ-45 выбирается так, чтобы к этому моменту уже установилась заселенность колебательных уровней v'' нижнего электронного состояния, соответствующая внешней кинетической температуре ($\sim 2500^\circ\text{K}$), в то же время диссоциация молекул NO к этому времени и в течение времени экспозиции еще не начиналась.

Рассмотрим вопрос о точности. Очевидно, что

$$\frac{\Delta |R_e|^2}{|R_e|^2} = \frac{\Delta \int I_v dv}{\int I_v dv} + \frac{\Delta N_0}{N_0} + \frac{E}{kT} \frac{\Delta T}{T}. \quad (3,7)$$

Предположим, что фотометрические измерения выполняются с точностью до 10% (хорошая точность), концентрация излучателей N_0 задается с ошибкой 5%, температура оценивается с точностью 10% и $E = 20\,000\text{ cm}^{-1}$, а $T^0 = 7000^\circ\text{K}$ (полосы Свана — условия работы¹⁵⁹). В этом случае из (3,7) получаем $\frac{\Delta |R_e|^2}{|R_e|^2} = 60\%$. По такой идеализированной схеме подсчитывается лишь ожидаемая случайная ошибка эксперимента, систематические ошибки опыта не учитываются. Одну из существенных ошибок при работе с крупными сосудами (абсорбционная кювета, ударная труба) может обусловить недостаточно хорошее перемешивание газов в рабочей смеси (локальные вариации концентрации поглотителей), а также процессы адсорбции и десорбции на стенах сосуда¹⁶⁸. Ошибка экспериментов в поглощении оценивается примерно так же с привлечением соотношения (3,2); пример такой оценки дан в¹⁷², где для R_e молекулы NO ошибка составляет от 30 до 60%.

Подводя итог, можно заключить, что при обычных измерениях с привлечением описанной техники в излучении или поглощении можно без специальных мер получить точность измерения 40–50%. Эту цифру следует считать более «верной» для поглощающих измерений, чем излучательных, когда необходимы абсолютные измерения энергетических потоков, связанные с затруднениями, описанными в начале этой главы.

Рассмотрим теперь возможности метода измерения времени жизни возбужденного состояния. Если число возбужденных атомов N_n убывает со временем лишь за счет спонтанных переходов, то

$$N_{n_t} = N_{n_0} e^{-\frac{t}{\tau_n}}, \quad (3,8)$$

где

$$\tau_n = \frac{1}{\sum_{m=0}^{n-1} A_{nm}}. \quad (3,9)$$

Суммирование производится по всем энергетическим состояниям, лежащим ниже n -го состояния. В случае резонансного перехода

$$\tau_1 = \frac{1}{A_{10}}. \quad (3,10)$$

Таким образом, вероятность такого перехода может быть получена из измерения времени жизни возбужденного состояния τ_1 . Этот метод имеет

в ряде случаев несомненные преимущества, выгодно отличающие его от методик излучения и поглощения, так как результат измерения τ_n непосредственно связан с вероятностью перехода без привлечения каких-либо дополнительных параметров и не требуется знания концентрации участвующих в выщечивании атомов. Вместе с тем методика времени жизни не лишена также некоторых специфических ограничений, обусловливающих возможные области ее применения или необходимость специального анализа условий в каждом отдельном случае. Особо следует выделить: 1) возможность каскадных переходов с более высоких, чем исследуемый уровень; 2) возможность влияния на наблюдаемое время τ_n процессов ударного тушения и пленения радиации в источнике. Зависимость от давления может быть учтена экспериментальнойкой экстраполяцией экспериментальных значений к нулевому давлению.

Возможность измерения времени жизни возбужденных состояний использовалась давно. Однако лишь за последнее десятилетие метод начал все более широко применяться для исследования молекул. Отчасти это, по-видимому, связано с усовершенствованием техники скоростного осциллографирования, что позволило наблюдать непосредственную картину затухания излучения от возбужденного объема газа. Были получены данные для N_2^{183} , CN^{184} , $NH^{185, 248}$, CO , $CO^{+186, 269, 270}$, N_2^+ , RH^{248} , NO , NO^{-269} и других молекул. В качестве импульсных источников возбуждения молекул применяются электронный пучок $^{183-186}$, импульсный ВЧ разряд 187 . В двух из этих работ $^{186, 187}$ систематические измерения времени жизни возбужденного состояния проводились с целью выявления зависимости $R_e(r)$. Оптическое возбуждение интенсивной световой спышкой имеет много существенных преимуществ, однако ограничивается отсутствием достаточно кратковременных мощных источников излучения; в этом отношении, по-видимому, имеет перспективы применение лазерного луча.

В несколько ином варианте лазерный луч использован для этих же целей в 188 . Путем фокусировки лазерного пучка на графитовом блоке авторы получили интенсивный импульсный источник излучения, с помощью которого было измерено время жизни $A^3 \Pi_g$ молекулы C_2 . При тщательном анализе условий и учете всех влияющих факторов эксперименты по времени выщечивания могут обеспечить точность $\pm 10 \div 20\%$.

Используя (1.1), (1.5), (1.19), можно показать, что интенсивность электронно-колебательной полосы в спектре излучения определяется соотношением 3

$$I_{v'v''} = \frac{64}{3} D \pi^4 c v_{v''}^4 N_{v'} R_e^2(\bar{r}_{v'v''}) q_{v'v''}. \quad (3.11)$$

Здесь D — геометрический фактор, остальные обозначения приводились выше. Измеряя относительную интенсивность полос с $v' = \text{const}$ (следовательно, $N_{v'} = \text{const}$) в ряду полос (v' , v''), мы сможем получить представление об относительном ходе зависимости $R_e(\bar{r}_{v'v''})$.

Измерение относительных интенсивностей полос выполняется по методу гетерохромной фотометрии 152 с привлечением источника сравнения с известным распределением энергии по спектру. При работе в ультрафиолетовой области таким источником может служить водородная лампа, спектр которой хорошо изучен 189 . Такие измерения выполнены в Физическом институте АН СССР (см. далее рис. 7) для γ -системы NO , причем в качестве источников применялся ВЧ разряд и высоковольтный разряд Хантера — Пирса 191 . Фотоэлектрическим методом были выполнены известные работы Николса и Робинсона 74 по определению $R_e(r)$ для O_2 , N_2 , CO и NO . При выборе источника для измерений по этому методу,

кроме эксплуатационных удобств, следует принимать во внимание температуру газа в разряде и возможное влияние реабсорбции. Температура газа существенна по той причине, что, как правило, она определяет вращательную температуру молекул¹⁹², а последняя обуславливает протяженность отдельных полос в системе полос и перекрытие хвостов и каптолов соседних полос. Таким образом, предпочтительнее выбор низкотемпературного источника (например, ВЧ разряд), в котором полосы хорошо отделены одна от другой. Влияние на интенсивность реабсорбции в источнике общеизвестно и, как правило, должно проверяться одним из существующих способов, например, путем контрольных измерений с обратным зеркалом, удваивающим оптическую толщину источника. Целесообразно обратить внимание на большую перспективность данного метода, примененного в сочетании с методикой измерения времени жизни возбужденного состояния. Такое сочетание относительно легко выполнимо, так как способы возбуждения и регистрации в обеих методиках сходны. Такие измерения дали бы возможность существенно независимых оценок зависимости $R_e(r)$ для одной и той же системы полос, изучаемой в одних и тех же условиях возбуждения.

4. ЗАВИСИМОСТИ МОМЕНТОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА ОТ r

Рассмотрим подробнее зависимости моментов электронного перехода от межъядерного расстояния, полученные с помощью методики r -центроид. В тех случаях, когда этот метод применим, мы можем, используя экспериментальные интенсивности полос и вычисленные факторы Франка — Кондона, согласно (1,19), определить зависимость R_e от среднего межъядерного расстояния $\bar{r}_{v'v''}$ или от частоты $v_{v'v''}$ полосы (о соотношении между $\bar{r}_{v'v''}$ и $v_{v'v''}$ см. ²⁶¹). Использование сведений о распределении энергии в компонентах структуры электронно-колебательных спектров двухатомных молекул позволяет при наличии факторов $q_{v'v''}$ определить относительный характер изменения R_e по полосам системы ⁷⁻⁹. Из абсолютных измерений, например, в эмиссионных и поглощательных опытах с ударными трубами ¹⁹³⁻¹⁹⁴, определяются абсолютные значения дипольного момента перехода для ряда полос или отдельной полосы системы.

В последнем случае при наличии относительной зависимости $R_e(r)$ возможна нормировка этой зависимости по абсолютному значению R_e , если значение $\bar{r}_{v'v''}$ этой полосы лежит в пределах межъядерных расстояний, где задана относительная зависимость $R_e(r)$ ¹⁹⁵. При использовании зависимостей $R_e(r)$ следует отметить недопустимость экстраполяции полученных функций за пределы $\bar{r}_{v'v''}$, где эти зависимости определялись. Пренебрежение этим предостережением может приводить к серьезным недоразумениям (см., например, ¹⁹⁶).

Учетом отступлений от кондонаовского приближения начали заниматься лишь в последнее десятилетие, и достигнутые успехи связаны с применением методики r -центроид. Возникающие здесь вопросы о виде зависимости $R_e(r)$ для различных электронных переходов, о степени отступления от кондонаовского приближения и необходимости учета $R_e(r)$ при расчетах интенсивностей, о наличии сильной зависимости $R_e(r)$ и др. могут решаться пока только на основании анализа результатов найденных полуэмпирических зависимостей $R_e(r)$ для различных молекулярных переходов.

В связи с этим особое значение придается надежности полученных зависимостей $R_e(r)$, которая определяется точностью экспериментальных измерений и вычисленных $q_{v'v''}$ -факторов. Как следует из данных разде-

ла 2, разные модели молекулярного осциллятора приводят к сильно отличающимся факторам $q_{v'v''}$. Поэтому существенно, чтобы при расчетах используемых факторов Франка — Кондона последовательно был проведен учет ангармоничности, желательно на базе истинных молекулярных потенциалов. В противном случае применение грубых факторов $q_{v'v''}$ к нахождению $R_e(r)$ дает ложные результаты. Большую неопределенность в зависимости $R_e(r)$ вносит сравнительно невысокая точность экспериментальных измерений (см. раздел 3). Однако полученные в настоящее время результаты показывают, что обнаруживаемые от полосы к полосе изменения момента электронного перехода существенно выходят за пределы точности измерений.

Истолкование расхождений между расчетами и экспериментом в духе зависимостей $R_e(r)$ не является однозначным, и вывод о влиянии зависимости $R_e(r)$ на наблюдаемое распределение интенсивности должен предшествовать анализ конкретной системы полос. Так, например, правдоподобное объяснение резкому перераспределению интенсивности в β -системе полос NO дал Ори¹⁹⁷, предположив, что оно связано с возмущением верхнего состояния $B^2\Pi$ этой системы при пересечении кривой $B^2\Pi$ -состояния с потенциальными кривыми $C^2\Pi$ - и $D^2\Sigma$ -состояний. Другим примером может служить противоречащая теории зависимость момента электронного перехода от условий в разряде, обнаруженная для второй положительной системы N_2 ^{198, 263}.

Однако в большинстве проведенных исследований для электронно-колебательных систем полос надежно определены зависимости $R_e(r)$. Эти зависимости удовлетворительно описываются степенными и экспоненциальными функциями межъядерных расстояний. Для одних систем полос зависимостью $R_e(r)$ можно пренебречь, и распределение интенсивности по полосам регулируется принципом Франка — Кондона, для других систем вклад $R_e(r)$ в распределение интенсивности очень существен. В последнем случае сила осциллятора (1,16) уже не является постоянной характеристикой всего электронного перехода, и необходимо оперировать непосредственно с дипольным моментом перехода, зависящим от межъядерного расстояния $r_{v'v''}$. Отметим, что предположение Бейтса²⁶ о слабой зависимости $R_e(r)$ для параллельных электронных переходов ($\Delta\Lambda = 0$), по-видимому, теряет всеобщую силу, а в зависимости $R_e(r)$ для идентичных электронных переходов различных молекул, возможно, имеются черты подобия¹⁹⁹. Николс⁹⁶ в дополнение к критерию Бейтса предположил, что изменение $R_e(r)$ зависит также от общего изменения r -центроиды. В работе²⁴⁵ предполагается, что дипольный момент электронного перехода при изменении межъядерного расстояния изменяется не более чем в два раза для сильных переходов ($\tau \sim 10^{-6} - 10^{-9}$ сек) и претерпевает значительные изменения для слабых переходов ($\tau > 10^{-6}$ сек). Эта гипотеза о постоянстве $R_e(r)$ для сильных систем полос и о существенных вариациях $R_e(r)$ для запрещенных переходов подтверждается многими старыми данными, а также рядом новых результатов²⁶⁵⁻²⁶⁶.

Приведем известные нам результаты по зависимостям $R_e(r)$. Для молекул воздуха O_2 , NO и N_2 , представляющих особый интерес и поэтому лучше изученных, результаты рассмотрим более детально; для всех остальных молекул зависимости моментов электронных переходов от межъядерных расстояний собраны в табл. III. Здесь для каждого перехода указано: название системы; изменения межъядерных расстояний, в пределах которых обработка результатов дает полученные формулы $R_e(r)$ метод экспериментального измерения вероятностей. Для систем, изучавшихся рядом авторов, приведены все полученные зависимости $R_e(r)$.

Молекула O_2 . Система полос Шумана — Рунге (переход $B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$) O_2 имеет особенности, определяющие ее большую роль в излучении горячего воздуха²⁰⁰.

Таблица III
Зависимости $R_e(r)$, полученные методом r -центроид

| Молекула | Система | Переход | $R_e(r)$ | Пределы $r, \text{ \AA}$ | Литература | Примечания |
|----------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-------------|--|
| AlO | Сине-голубая | $A^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ | $c(1 - 1,093r)$ | | 103, 264 | Дуговой разряд с Al-электрод. |
| | | | $c(1 - 0,46r)$ | 1,50— 1,85 | 230 | Дуговой разряд с Al-электрод. |
| | | | $c(1 - 0,46r)$ | 1,50— 1,85 | 231 | Возбуждение Al-порошка в ударной трубе, взрыв Al-фольги |
| BO | α -система | $A^2\Pi - X^2\Sigma$ | $c(-1 + 1,66r)$ | 1,25— 1,36 | 232 | Источник с активным азотом и парами BCl_3 с кислородом |
| | β -система | $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ | $c(-1 + 1,434r)$ | 1,30— 1,50 | 232 | Измерения в разряде |
| BaO | | $A^1\Sigma - X^1\Sigma$ | $ce^{-6,07r}$ | 1,98— 2,13 | 80 | Измерения в разряде |
| | | | $c(1 - 0,536r)$ | | 53 | Измерения в разряде |
| BeO | Сине-зеленая | $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ | $c(1 + 0,59r)$ | 1,20— 1,54 | 80 | Измерения в разряде |
| | | | $c(-1 + 0,99r)$ | 1,222— 1,708 | 42 | Дуговой разряд между угольными электродами с набивкой Be |
| C ₂ | Св ана | $A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$ | $c(1 + 0,056r)$ | 1,47— 1,62 | 209 | Измерения в печи Кинга |
| | | | $c(1 + 0,428r)$ | 1,1663— 1,5029 | 128 | Измерения в печи Кинга |
| | | | $R_e(r_{00}) [1 - 0,8(r - r_{00})]$ | 1,1— 1,7 | 188 | Измерение при возбуждении лазерным пучком |
| CN | Фиолетовая | $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ | $-0,15(1 - 5,07r)$ | 1,10— 1,50 | 247 | Измерения в печи Кинга |
| | | | $c(-1 + 2,579r)$ | 0,95— 1,32 | 209 | Дуговой разряд между угольными электродами |
| CO | Красная | $A^2\Pi - X^2\Sigma$ | $c(1 + 0,03r)$ | 0,95— 1,32 | 233 | Измерение в печи Кинга; см. также 179—181, 184 |
| | | | $c(1 + 0,166r)$ | 1,04— 1,27 | 234 | Источник с активным азотом и парами CCl_4 ; см. также 235 |
| CO | Четвертая положительная | $A^1\Pi - X^1\Sigma$ | const | Полосы $v' = 0 - 4$ прогрессий | 226 | Измерения в разряде |
| | | | const | | 236, 268 | Возбуждение электронным пучком |

Продолжение табл. III

| Молекула | Система | Переход | $R_e (r)$ | Пределы $r, \text{ \AA}$ | Лите- рату- ра | Примечания |
|---------------|---------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--|----------------------|---|
| CO^+ | Ангстрёма | $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ | $c(-1 - 1,745r + 0,768r^2)$ | 1,12— 1,19 | 74 | Измерения в разряде |
| | | $b^3\Sigma - a^3\Pi$ | $c(-1 + 0,943r)$ $c(1 + 0,643r)$ | 1,08— 1,16 1,048— 1,156 | 74 237 | Измерения в разряде Измерения в разряде |
| | Хвосты комет | $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ | $c(-1 - 1,73r - 0,74r^2)$ | 1,10— 1,21 | 232 | Возбуждение электронным пучком |
| | | | $43(-1 + 1,73r - 0,74r^2)$ | 1,100— 1,277 | 93 | Времена жизни и относительные измерения в разряде |
| | | $B^2\Sigma - X^2\Sigma^+$ | const | Полосы $v' = 0 - 2$ прогрессивный 1,1— 1,4 | 238 266 | Возбуждение электронным пучком |
| CaO | Вторая инфракрасная | $1\Sigma - 1\Sigma$ | $ce^{-1,79r}$ | 1,74— 1,92 | 80 | Измерения в разряде |
| MgO | Зеленая | $B^1\Sigma - X^1\Sigma$ | $ce^{-0,35r}$ | 1,2— 2,1 | 80 | Измерения в разряде |
| OII | Фиолетовая | $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ | $c(1 - 0,756r)$ | 0,8— 1,3 | 209 | Измерения в разряде |
| | | | ce^{-3r} $ce^{-2,5r}$ | | 141 239 | Приято при расчетах колебательно-вращательного взаимодействия; см. также 240, 241 |
| PN | | $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ | $ce^{0,1784r}$ | 1,426— 1,630 | 88 | Измерения в разряде |
| SiN | | $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ | $c(1 - 1,27r + 0,412r^2)$ const | 1,38— 1,71 $r > 1,71$ | 102 | Источник с активным азотом и парами SiCl_4 |
| TiO | α -система | $C^3\Pi - X^3\Pi$ | $ce^{-2,57r}$ | 1,58— 1,72 | 80 | Измерения в печи Кинга |
| VO | Желто-зеленая | $2\Delta - 2\Delta$ | $c(1 - 0,18r)$ | 1,53— 1,68 | 80 | Измерения в печи Кинга |

Это связано, во-первых, с наличием большой разницы равновесных межъядерных расстояний верхнего и нижнего состояний, что приводит к большой протяженности системы Шумана — Рунге по спектру. Кроме того, интенсивность полос Шумана — Рунге весьма велика по абсолютной величине (большие силы осциллятора 176—178). Интенсивность полос Шумана — Рунге определялась рядом исследователей. Измерения поглощения в полосах $v'' = 0$ были выполнены Дитчберном и Хеддлом²⁰¹ и Бетке²⁰². Измерения поглощения в континууме фотодиссоциации выполнены в^{203—205}. Были произведены также измерения на ударной трубе в поглощении²⁰⁶, 176—178 и излучении⁴⁷, а также относительные измерения интенсивности полос в излучении разряда²⁰⁷. Эти измерения представлены на рис. 6. Можно видеть, что однотипные измерения Бетке и Дитчбера и Хеддла сильно не согласуются между собой. Анализ условий в этих экспериментах, а также сопоставление их с измерениями континуум-

ма^{204, 205} свидетельствуют, однако, в пользу данных Бетке²⁰⁸, которые отличаются большой тщательностью и гарантированы от влияния аппаратной функции благодаря использованию больших давлений постороннего газа. Употребление новых $q_{vv''}$ -факторов¹³⁴, рассчитанных с привлечением потенциальных кривых в форме Клейна —

Данхема, для обработки данных Бетке приводит их в лучшее согласие с данными²⁰¹.

Аналитические зависимости $R_e(r)$ для полос Шумана — Рунге на основе этих данных в разные времена предлагались в работах^{2, 209, 210, 178, 195}. Пунктирная кривая на рис. 6, проведенная без учета результатов работ^{177, 202}, может быть описана уравнением¹⁹⁵

$$R_e(r) = 0,68 \exp[-0,72(r - 1,60)], \quad 1,2 < r < 1,9 \text{ \AA}. \quad (4,1)$$

Для второй отрицательной системы (переход $A^2\Pi - X^2\Pi$) ионизованной молекулы кислорода O_2^+ проводились измерения относительных интенсивностей полос в разряде. На основе этих измерений в работах⁷ и⁷⁴ получены линейная и квадратичная относительные зависимости $R_e(r)$:

$$R_e(r) = C(1 - 0,614r), \quad 1,27 < r < 1,37, \quad (4,2)$$

$$R_e(r) = C(-1 + 1,539r - 0,587r^2), \quad 1,27 < r < 1,37. \quad (4,3)$$

Рис. 6. Момент электронного перехода как функция r -центроиды для полос Шумана — Рунге O_2 .

▲ — 203; △ — 47; ● — 202; ○ — 177; ▼ — 205;
◆ — 206; ■ — 201.

Молекула NO. Полосы γ -системы NO соответствуют переходу $A^2\Sigma - X^2\Pi$. Важность этих полос при радиационном теплообмене в горячем воздухе обусловливается двумя соображениями:

1. Равновесные концентрации NO весьма велики в воздухе при практически важных температурах (6000—8000° К) и давлениях.

2. Верхнее состояние γ -системы NO обнаруживает тип связи b по Гунду, нижнее состояние $X^2\Pi$ имеет промежуточный тип связи между a и b по Гунду. Это приводит к тому, что правила отбора как по J , так и по K не выполняются строго, что при учете дублетного и Λ -расщеплений обуславливает наличие 12 различных по интенсивности ветвей в каждой полосе. Спектр этой системы, таким образом, весьма протяжен и имеет при высоком давлении почти сплошной характер.

Исследования γ -системы производились неоднократно. При измерении поглощения в холодном газе^{211, 169} были получены силы осциллятора для полос с $v'' = 0$. Более поздние измерения с ударными трубами^{172, 212} и электрической печью¹⁷¹ позволили получить данные для полос с $v'' > 0$; в последнее время выполнены измерения времени жизни возбужденных состояний²¹³, которые позволили также оценить R_e для нескольких полос с $v'' = 0$. Кроме того, известны довольно устаревшие измерения излучения γ -полос в газовом разряде⁷⁴. Недавно эти измерения были повторены с целью корректирования данных⁷⁴.

Анализ наличных экспериментальных данных для установления зависимости $R_e(r)$ производился неоднократно^{195, 214}. Последние, по-видимому, наиболее

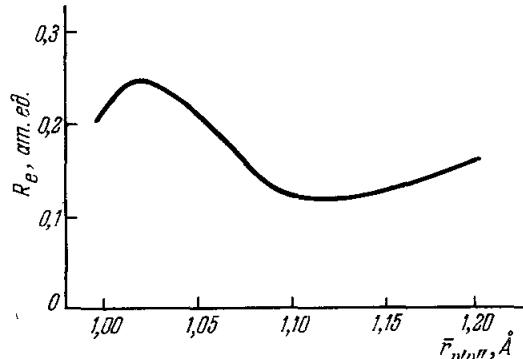
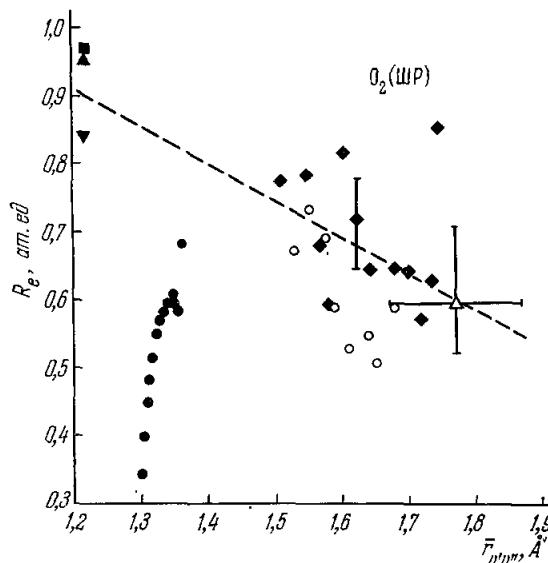


Рис. 7. Момент электронного перехода как функция r -центроиды для γ -системы полос NO.

надежные сведения о зависимости $R_e(r)$ приведены на рис. 7, где для обработки привлечены $q_{v'v''}$ -факторы, рассчитанные Флинном¹⁴³ по точным потенциальным кривым.

Для полос β -системы NO известны две работы по абсолютным измерениям поглощения^{211,172} и одна работа по излучению⁴⁷; были выполнены также измерения относительной интенсивности полос β -системы в газовом разряде⁷⁴. По мнению Аллена¹⁹⁵, измерения⁴⁷ по β -системе весьма надежны и могут быть использованы для нормировки зависимости⁷⁴. Результат такой нормировки, приведенный на рис. 8, может быть записан так:

$$R_e(r) = 0,32(r - 0,62), \quad 1,33 < r < 1,54 \text{ \AA}. \quad (4,4)$$

Следует отметить, что, принимая во внимание ошибочность морсовских $q_{v'v''}$ -факторов, примененных Бетке²¹¹, и пересчитывая эти данные на $q_{v'v''}$ -факторы Флинна¹⁴³, можно получить, что приведенная выше зависимость, будучи экстраполированной в область $r < 1,33 \text{ \AA}$, пройдет через данные Бетке. Результат для полосы $\beta(2,4)$, полученный позднее в экспериментах на ударной трубе²¹⁵, в пределах точности измерений согласуется с обсуждаемой зависимостью.

Молекула N₂. Первая положительная система ($B^2\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$) N₂ дает существенный вклад в красной и ближней инфракрасной областях спектра. Силы осциллятора для системы были получены в²¹⁶⁻²¹⁷ на основе измерений излучения горячего N₂. Нормирование имеющихся относительных измерений²¹⁸ по этим данным было выполнено в¹⁹⁵. Результаты этой процедуры, представленные на рис. 9, могут быть записаны в абсолютной форме:

$$R_e(r) = 0,46 \exp [3,02(r - 1,23)], \quad 1,17 < r < 1,59 \text{ \AA}. \quad (4,5)$$

Последующие измерения интенсивности излучения горячего воздуха в красной и ближней инфракрасной областях^{220,273} выявили существенное превышение (на порядок) излучения в этой области по сравнению со случаем чистого N₂. Предполагается²²⁰, что это излучение может быть обусловлено CN и NO. Для учета вклада этих компонент Аллен и др.¹⁹⁵ предлагают при практических расчетах излучения воздуха приписывать все это излучение первой положительной системе N₂, принимая для этой системы

$$R_e(r) = 0,9 \exp [-3,02(\bar{r} - 1,23)], \quad 1,17 < r < 1,59 \text{ \AA}. \quad (4,6)$$

В недавно появившейся работе²⁶⁵ показано, что факторы Франка — Кондона, вычисленные на основе истинных РКР-кривых²⁴⁵, хорошо совпадают с экспериментальными данными²¹⁹, что ставит под сомнение зависимость (4,6).

Вторая положительная система полос N₂ (переход $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) дает вклад в ближнюю ультрафиолетовую и синюю области спектра. Однако вклад этот, по-видимому, не очень велик (вследствие низкой заселенности высокорасположенных уровней

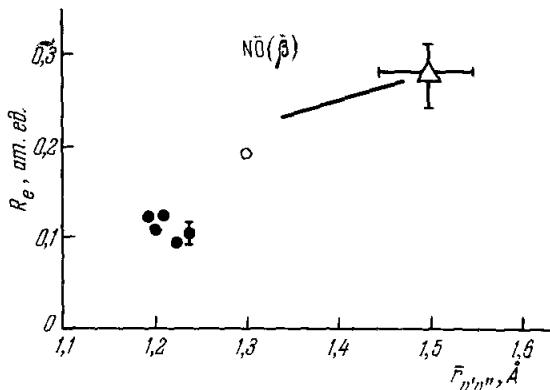


Рис. 8. Момент электронного перехода как функция r -центроиды для β -системы полос NO.
● — 211; △ — 47; ○ — 215.

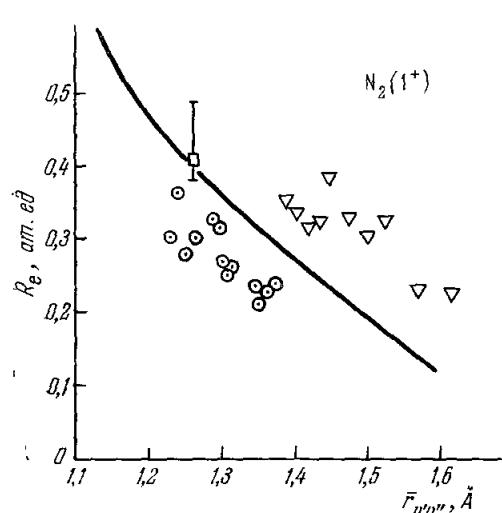


Рис. 9. Момент электронного перехода как функция r -центроиды для первой положительной системы N₂.
▽ — 216; ○ — 217; □ — 195.

C и *B*²²¹ азота). Это подтверждает практика работы на ударных трубах, где обнаружить полосы второй положительной системы азота в равновесном излучении воздуха

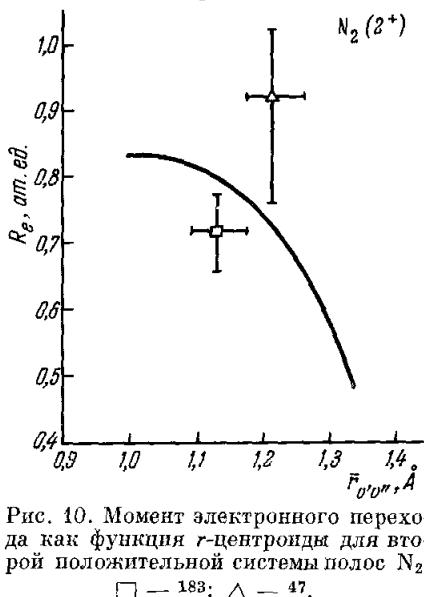


Рис. 10. Момент электронного перехода как функция *r*-центроиды для второй положительной системы полос N_2 .

□ — 183; △ — 47.

Каплана (переход $A^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$) изучалось в разрядной трубке с чистым N_2 ²²⁵. Обнаружен рост R_e с увеличением межъядерного расстояния при $r = 1,32 \pm 1,38$ Å. Другой запрещенный переход $a^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$ в N_2 , соответствующий полосам Лаймана — Берджа — Гонфильда, исследовался в работах^{226—228}. На основе измерений эмиссионных интенсивностей^{226—227} большого числа полос (до 50) показано, что момент электронного перехода почти не изменяется в пределах исследованных полос. Согласно²²⁸, обнаруженное соответствие распределений интенсивности при электронном ударе и в УФ поглощении расчетам с помощью факторов Франка — Кондона является доказательством отделимости электронного и ядерного движений и медленности изменений R_e от r для этого перехода.

Первая отрицательная система, соответствующая $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ -переходу, принадлежит иону N_2^+ и не может наблюдаться в поглощении. Абсолютные измерения излучения в ударных трубах, выполненные в^{47, 216} и²⁷¹, дали весьма сильно расходящиеся результаты (рис. 11). Более точны измерения времени жизни, выполненные Беннетом и Дауби¹⁸³, хотя, по их сообщению, эти измерения, по-видимому, подвержены влиянию верхних каскадных переходов на исследуемый уровень. Предложенная в¹⁹⁵ нормировка относительных измерений²²³ по данным^{216, 183}, дающая зависимость, представленную на рис. 11,

$$R_e(r) = 0,67 [1 + 12,3(r - 1,16)^2], \quad 0,97 < r < 1,26 \text{ Å}, \quad (4,8)$$

носит несколько произвольный характер. Аналогичную нормировку²²³ по данным¹⁸³ проделал Николс²²⁴. В другой его работе²²⁹ относительная зависимость $R_e(r)$ на основе измерений интенсивности в спектре

в ударной трубе не удалось до самых высоких режимов работы установки ($\sim 7500^\circ$ K). Известны неоднократные измерения времени жизни уровня $C^3\Pi^{213, 183}$, которые можно использовать для суждения об абсолютном значении R_e для некоторых полос этой системы. Расхождение результатов²¹³ и¹⁸³ относительно небольшое (приблизительно в 1,5 раза), однако наличие каскадных переходов с верхними уровнями²¹³ делает эти данные не надежными. Известные относительные измерения²²³ интенсивности полос нормированы^{195, 224} по абсолютным данным⁴⁷ и¹⁸³. Пример такой нормировки¹⁹⁵ приведен на рис. 10 и записывается так:

$$R_e(r) = 0,84 [1 - 4,9(r - 1,06)^2], \quad 1,02 < r < 1,35 \text{ Å}. \quad (4,7)$$

Описанный выше дуговой источник Колесникова был применен¹⁸⁵ для получения чистого спектра N_2 в термических условиях при температуре 8000° K. Полученные в предварительных экспериментах количественные данные находятся в примерном согласии с²¹³ и¹⁸³.

Относительное изменение момента электронного перехода для полос Вегарда —

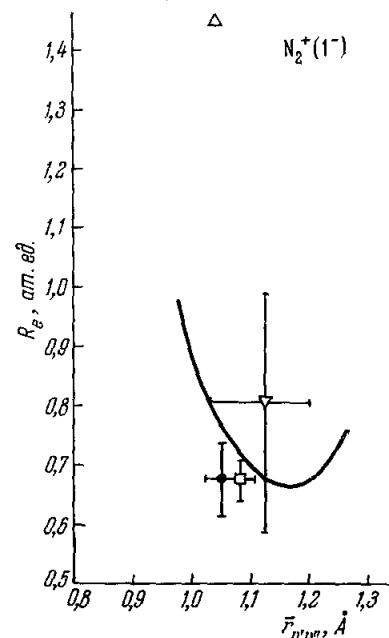


Рис. 11. Момент электронного перехода как функция *r*-центроиды для первой отрицательной системы полос N_2^+ .

△ — 47; ▽ — 216; □ — 183; ● — 271.

северного сияния для системы полос Майнела ($A^3\Pi - X^2\Sigma$) молекулярного иона N_2^+ получена в виде

$$R_e(r) = C(-1 + 0,987r), \quad 1,067 < r < 1,104 \text{ \AA}. \quad (4,9)$$

Всесоюзный научно-исследовательский
институт электромеханики

Физический институт
им. П. Н. Лебедева АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Колесников, Л. В. Лесков, УФН **65**, 3 (1958).
2. В. Н. Сопников, УФН **74**, 61 (1961).
3. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules, N. Y., 1950.
4. М. А. Ельяшевич, Атомная и молекулярная спектроскопия, М., Физматгиз, 1962.
5. В. Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул, М., Физматгиз, 1959.
6. С. С. Пеннер, Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов, М., ИЛ, 1963.
7. R. W. Nicholls, Ann. geophys. **14**, 208 (1958).
8. R. W. Nicholls, P. A. Fraser, W. R. Jarmain, Combustion and Flame **3**, 13 (1959).
9. Р. Никольс, А. Стюарт, в сб. «Атомные и молекулярные процессы», М., Изд-во «Мир», 1964.
10. R. Mulliken, C. Rickett, Rep. Progr. Phys. **8**, 1231 (1941).
11. H. M. James, A. S. Coolidge, Phys. Rev. **55**, 184 (1939).
12. D. R. Bates, J. Chem. Phys. **19**, 1122 (1951).
13. D. R. Bates, R. T. S. Darling, S. C. Hawe, A. L. Stewart, Proc. Phys. Soc. **A66**, 1124 (1953).
14. D. R. Bates, R. T. S. Darling, S. C. Hawe, A. L. Stewart, Proc. Phys. Soc. **A67**, 533 (1954).
15. J. T. Lewis, M. R. C. McC Carroll, B. L. Moiseiwitsch, Proc. Phys. Soc. **A68**, 565 (1955).
16. A. Dalgarno, N. Lynn, E. J. A. Williams, Proc. Phys. Soc. **A69**, 610 (1956).
17. A. M. Arture, J. Hyslop, Proc. Phys. Soc. **A70**, 489 (1957).
18. A. M. Arture, R. A. B. Bond, J. Hyslop, Proc. Phys. Soc. **A70**, 617 (1957).
19. A. M. Arture, J. Hyslop, Proc. Phys. Soc. **A70**, 849 (1957).
20. C. Coulson, G. Lester, Trans. Far. Soc. **51**, 1605 (1955).
21. E. Ishiguro, K. Kayama, M. Kotani, Y. Mizuno, J. Phys. Soc. Japan **12**, 1355 (1957).
22. D. Davies, Trans. Far. Soc. **54**, 1429 (1958).
23. B. K. Gupta, Physica **26**, 335 (1960).
24. A. M. Karo, J. Chem. Phys. **32**, 907 (1960).
25. K. E. Shuler, J. Chem. Phys. **18**, 1221 (1950).
26. D. R. Bates, Proc. Roy. Soc. **196**, 217 (1949).
27. G. Poots, Proc. Phys. Soc. **A66**, 1181 (1953).
28. C. Mannenbeck, A. Rahman, Physica **20**, 497 (1954).
29. A. Rahman, Physica **21**, 663 (1955).
30. E. Hutchisson, Phys. Rev. **36**, 410 (1930).
31. E. Hutchisson, Phys. Rev. **37**, 45 (1931).
32. J. L. Dunham, Phys. Rev. **36**, 1553 (1930).
33. N. R. Tawde, V. S. Patankar, Proc. Phys. Soc. **55**, 396 (1943).
34. N. R. Tawde, P. V. Chandra Treya, Indian. J. Phys. **29**, 388 (1955).
35. N. R. Tawde, N. S. Murthy, Indian. J. Phys. **31**, 391 (1957).
36. C. Mannenbeck, Physica **17**, 1001 (1951).
37. Т. Н. Попова, Изв. вузов (Физика), № 1 (1959).
38. Т. Н. Попова, Изв. вузов (Физика), № 1, 124 (1960).
39. Н. А. Назимова, В. А. Соколов, Изв. вузов (Физика), № 2, 143 (1961).
40. N. R. Tawde, B. S. Patil, N. S. Murthy, M. R. Katt, Physica **23**, 154 (1957).
41. N. R. Tawde, B. S. Patil, M. J. Savadatti, Bull. Soc. Roy. Sci. Liege **5/6**, 150 (1959).
42. N. R. Tawde, N. S. Murthy, Proc. Indian. Acad. Sci. **A51**, 219 (1960).
43. S. P. Sinha, S. S. Prasad, Current. Sci. **28**, 61 (1959).
44. N. S. Murthy, Nature **190**, 430 (1961).

45. N. S. Murthy, Indian. J. Phys. **36**, 101 (1962).
46. B. Kivel, H. Mayer, H. Bethe, Ann. Phys. **2**, 57 (1957).
47. J. C. Keck, J. C. Samm, B. Kivel, T. Wentink, Ann. Phys. **7**, 1 (1959).
48. B. H. Сощников, Опт. и спектр. **16**, 562 (1964).
49. D. R. Bates, Mont. Not. Roy. Astron. Soc. **112**, 614 (1952).
50. J. Ruamps, Ann. de Phys. (France) **4**, 1111 (1959).
51. J. Ruamps, J. phys. et radium **22**, 759 (1961).
52. M. Bechart, Compt. rend. **254** (5) (1962).
53. A. P. Walvekar, Current. Sci. **30**, 376 (1961).
54. R. Pearse, A. G. Gaydon, Proc. Roy. Soc. **A173**, 37 (1939).
55. M. E. Pillow, Proc. Phys. Soc. **A62**, 237 (1949).
56. M. E. Pillow, Proc. Phys. Soc. **A63**, 940 (1950).
57. M. E. Pillow, Proc. Phys. Soc. **A64**, 772 (1951).
58. M. E. Pillow, Mem. Soc. Roy. Sci. Liege **13**, 145 (1953).
59. M. E. Pillow, Proc. Phys. Soc. **A68**, 547 (1955).
60. M. E. Pillow, A. L. Rowlett, Proc. Phys. Soc. **A75**, 162 (1960).
61. N. L. Singh, D. C. Jain, Proc. Phys. Soc. **A77**, 817 (1961).
62. W. M. Vaidya, D. D. Desai, R. G. Bidaire, JQSRT **4**, 353 (1964).
63. T. You-Wu, Proc. Phys. Soc. **A65**, 965 (1952).
64. R. Bouigues, Ann. astrophys. **17**, 35 (1954).
65. N. R. Tawde, M. J. Savadatti, Proc. Phys. Soc. **A71**, 544 (1958).
66. Kamijo Fumio, Publs Astron. Soc. Japan. **12**, 420 (1960).
67. M. Halman, I. Laulicht, J. Chem. Phys. **43**, 1503 (1965).
68. P. A. Fraser, W. R. Jarmain, Proc. Phys. Soc. **A66**, 1145 (1953).
69. P. A. Fraser, W. R. Jarmain, Proc. Phys. Soc. **A66**, 1153 (1953).
70. P. A. Fraser, Proc. Phys. Soc. **A67**, 939 (1954).
71. W. R. Jarmain, P. A. Fraser, R. W. Nicholls, Astrophys. J. **118**, 228 (1953).
72. P. A. Fraser, W. R. Jarmain, R. W. Nicholls, Astrophys. J. **119**, 286 (1954).
73. W. R. Jarmain, P. A. Fraser, R. W. Nicholls, Astrophys. J. **122**, 55 (1955).
74. D. Robinson, R. W. Nicholls, Proc. Phys. Soc. **A71**, 957 (1958).
75. R. W. Nicholls, P. A. Fraser, W. R. Jarmain, R. P. McEachran, Astrophys. J. **131**, 399 (1960).
76. W. R. Jarmain, R. Ebizaki, R. W. Nicholls, Canad. J. Phys. **38**, 510 (1960).
77. A. T. McGregor, R. W. Nicholls, Canad. J. Phys. **39**, 1215 (1961).
78. Л. В. Лесков, Опт. и спектр. **4**, 168 (1958).
79. Л. В. Лесков, Л. П. Васильева, Изв. АН СССР, сер. физ., **22**, 696 (1958).
80. Ф. С. Ортенберг, Диссертация (М., 1961).
81. R. F. Barrow, W. B. Gratzier, I. F. Malherbe, Proc. Phys. Soc. **A69**, 574 (1956).
82. S. S. Prasad, K. Prasad, Proc. Phys. Soc. **A80**, 311 (1962).
83. S. S. Prasad, Indian. J. Phys. **37**, 547 (1963).
84. S. S. Prasad, Proc. Phys. Soc. **A79**, 1078 (1962).
85. N. R. Tawde, N. S. Murthy, Physica **25**, 610 (1959).
86. N. R. Tawde, M. R. Katti, J. Chem. Phys. **37**, 674 (1962).
87. N. R. Tawde, N. S. Murthy, JOSA **53**, 298 (1963).
88. S. Sankaranarayanan, Physica **29**, 1403 (1963).
89. С. А. Лосев, Научн. докл. высш. школы (Физ.-матем. науки), № 5, 197 (1958).
90. R. W. Nicholls, Canad. J. Phys. **38**, 1705 (1960).
91. R. W. Nicholls, J. Res. NBS **A65**, 451 (1961).
92. R. W. Nicholls, J. Res. NBS **A66**, 227 (1962).
93. R. W. Nicholls, Canad. J. Phys. **40**, 1772 (1962).
94. R. W. Nicholls, Canad. J. Phys. **40**, 523 (1962).
95. R. W. Nicholls, Proc. Conf. Vacuum Ultraviol. Processes, Univ. Sout. Calif. (1962).
96. R. W. Nicholls, JQSRT **2**, 433 (1962).
97. R. W. Nicholls, J. Chem. Phys. **38**, 1029 (1963).
98. R. W. Nicholls, J. Res. NBS **A68**, 75 (1964).
99. R. W. Nicholls, J. Chem. Phys. **42**, 804 (1965).
100. E. Wacks Morton, Frauss Morris, J. Chem. Phys. **35**, 1902 (1961).
101. E. Wacks Morton, J. Chem. Phys. **41**, 930 (1964).
102. A. E. Stevens, H. I. S. Ferguson, Canad. J. Phys. **41**, 240 (1963).
103. N. R. Tawde, V. M. Korwar, Proc. Nat. Inst. Sci. India **A29**, 325 (1963).
104. N. S. Murthy, Current Sci. **31**, 414 (1962).
105. N. S. Murthy, S. Nagaraj, Proc. Phys. Soc. **84**, 827 (1964).
106. S. S. Prasad, Proc. Phys. Soc. **A82**, 419 (1963).

107. Ф. С. Ортенберг, Опт. и спектр. **16**, 729 (1964).
108. Ф. С. Ортенберг, В. Б. Гласско, А. И. Дмитриев, Астрономич. ж. **40**, 332 (1964).
109. D. R. Chilts, JQSRT **4**, 283 (1964).
110. P. Fellenbok, Compt. rend. **256**, 2334 (1963).
111. P. Fellenbok, Ann. astrophys. **26**, 393 (1963).
112. Н. А. Огур, А. Р. Gittleman, J. P. Maddox, Astrophys. J. **139**, 346 (1964).
113. Н. А. Огур, А. Р. Gittleman, Astrophys. J. **139**, 357 (1964).
114. Н. А. Огур, J. Chem. Phys. **40**, 562 (1964).
115. А. Wyller, Mem. Roy. Soc. Sci. Liege **13**, 97 (1953).
116. А. Wyller, Astrophys. J. **127**, 763 (1958).
117. Л. М. Биберман, И. Т. Якубов, Опт. и спектр. **8**, 294 (1960).
118. И. Т. Якубов, Опт. и спектр. **9**, 409 (1960).
119. Ю. В. Москвин, И. Т. Якубов, Изв. высш. уч. завед. (Физика), № 4, 173 (1961).
120. Т. Н. Попова, Н. М. Сащенко, Опт. и спектр. **12**, 791 (1962).
121. D. K. Rai, J. Sci. Res. Banaras Hindu Univ. **13**, 229 (1962).
122. Н. И. Жирнов, Опт. и спектр. **15**, 166 (1963).
123. Н. И. Жирнов, Опт. и спектр. **17**, 643 (1964).
124. R. W. Patch, J. Chem. Phys. **41**, 1881 (1964).
125. N. L. Singh, D. C. Jain, Proc. Phys. Soc. **78**, 399 (1961).
126. D. C. Jain, P. A. Sah, Proc. Phys. Soc. **80**, 525 (1962).
127. D. C. Jain, Proc. Phys. Soc. **81**, 171 (1963).
128. D. C. Jain, JQSRT **4**, 427 (1964).
129. R. Grandmontagne, J. d'Incan, J. Janin, J. Phys. et radium **20**, 559 (1959).
130. Kobelisse Hafez, Fac. Sci. Univ. Lyon **57** (1962).
131. R. Grandmontagne, J. Phys. et radium **22**, 842 (1961).
132. Eido Rafik, Cahiers phys. **15**, 382 (1961).
133. W. R. Jamain, Canad. J. Phys. **41**, 414 (1963).
134. W. R. Jamain, Canad. J. Phys. **41**, 1926 (1963).
135. W. R. Jamain, R. W. Nicholls, Proc. Phys. Soc. **84**, 417 (1964).
136. M. Halmann, J. Laulicht, J. Chem. Phys. **42**, 137 (1965).
137. J. M. Cooley, Math. Computation **15**, 363 (1961).
138. R. N. Zare, J. Chem. Phys. **40**, 1934 (1964).
139. R. N. Zare, Univ. Calif. Lawrence Radiat. Lab. Rept., № 10706, 84 (1963).
140. Steinfield, Zare, Jones, Leck, Klemperer, J. Chem. Phys. **42**, 25 (1965).
141. R. C. M. Learner, A. G. Gaydon, Nature **183**, 242 (1959).
142. R. J. Spindler, JQSRT **5**, 165 (1965).
143. D. J. Flinn, R. J. Spindler, S. Fifield, M. Kelly, JQSRT **4**, 271 (1964).
144. R. W. Nicholls, J. Chem. Phys. **25**, 1104 (1956).
145. R. W. Nicholls, Nature **193**, 966 (1962).
146. R. W. Nicholls, Nature **199**, 794 (1963).
147. R. W. Nicholls, Nature **204**, 373 (1964).
148. R. W. Nicholls, JQSRT **5**, 647 (1965).
149. R. W. Nicholls, Ann. Geophys. **20**, 144 (1964).
150. P. P. Main, E. Banner, JQSRT **6**, 1 (1966).
151. Н. И. Жирнов, Л. А. Копрод, Опт. и спектр. **19**, 871 (1965).
152. И. М. Пагибина, В. К. Прокофьев, Спектральные приборы и техника спектроскопии, М., 1963.
153. В. Н. Колесников, Труды ФИАН **30**, 66, 1964.
154. В. Я. Александров, Д. В. Гуревич, И. В. Подмощенский, Журн. прикл. спектр. **1**, 23 (1964).
155. Е. Б. Буреянова, В. Н. Колесников, Н. Н. Соболев, Опт. и спектр. **19**, 819 (1965).
156. R. B. King, A. C. King, Astrophys. J. **108**, 87 (1948).
157. «Ударные трубы», Сб. статей под ред. Х. А. Рахматуллина, М., ИЛ, 1962.
158. Р. И. Соловухин, Ударные волны и детонация в газах, М., Физматиз, 1963.
159. А. Г. Свиридов, Н. Н. Соболев, Н. Н. Сутовский, JQSRT, **5**, 525 (1965).
160. И. Кек, Б. Кивел, Т. Вентник, в сб. «Ударные трубы», М., ИЛ, 1962.
161. R. Watson, JQSRT **3**, 255 (1963).
162. W. Wurster, JQSRT **3**, 355 (1963).
163. W. Wurster, Planet Space Sci. **3**, 158 (1961).
164. С. Г. Раутаин, УФИ **66**, 475 (1958).
165. H. J. Kostkowski, A. M. Bass, JOSA **45**, 900 (1955).
166. A. Gaydon, A. Fairbarn, Proc. Phys. Soc. **A67**, 474 (1954).
167. E. B. Wilson, A. J. Wells, J. Chem. Phys. **14**, 578 (1946).

168. S. S. Penner, D. Weber, J. Chem. Phys. **19**, 877 (1951).
 169. D. Weber, S. S. Penner, J. Chem. Phys. **26**, 860 (1957).
 170. В. Н. Иванов, Опт. и спектр. **7**, 873 (1959).
171. Е. Т. Антропов, Н. Н. Соболев, [В. П. Черемисинов], Опт. и спектр. **16**, 208 (1964).
 172. Е. Т. Антропов, А. П. Дронов, Н. Н. Соболев, Опт. и спектр. **17**, 654 (1964).
 173. Н. М. Огурцова, И. В. Подмошенинский, Опт. и спектр. **4**, 439 (1959).
 174. А. Г. Свиридов, Н. Н. Соболев, ЖЭТФ **24**, 93 (1953).
 175. Н. Н. Соболев, А. В. Потапов и др., Изв. АН СССР, сер. физ., **22**, 730 (1958).
 176. Н. И. Криндач, Е. М. Кудрявцев, Н. Н. Соболев, Л. Н. Тунинский, Ф. С. Файзуллов, Опт. и спектр. **14**, 351 (1963).
 177. Н. И. Криндач, Н. Н. Соболев, Л. Н. Тунинский, Опт. и спектр. **15**, 298 (1963).
 178. Н. И. Криндач, Н. Н. Соболев, Л. Н. Тунинский, Опт. и спектр. **15**, 604 (1963).
 179. Е. М. Кудрявцев, Е. Ф. Гиппиус, С. С. Дербенева, А. Н. Печенов, Н. Н. Соболев, Теплофиз. высок. темп., **1**, 73 (1963).
 180. Е. М. Кудрявцев, Е. Ф. Гиппиус, А. Н. Печенов, Н. Н. Соболев, Теплофиз. высок. темп., **1**, 218 (1963).
 181. Е. М. Кудрявцев, Е. Ф. Гиппиус, А. П. Печенов, Н. Н. Соболев, Теплофиз. высок. темп., **1**, 376 (1963).
 182. Термодинамические функции воздуха при высоких температурах. Ред. А. С. Предводителев, Труды ЭНИИ (1959).
 183. R. G. Bennett, F. W. Dalby, J. Chem. Phys. **31**, 434 (1959).
 184. R. G. Bennett, F. W. Dalby, J. Chem. Phys. **36**, 399 (1962).
 185. R. G. Bennett, F. W. Dalby, J. Chem. Phys. **32**, 1716 (1960).
 186. R. G. Bennett, F. W. Dalby, J. Chem. Phys. **32**, 1111 (1960).
 187. M. Genhome, A. Duncan, J. Chem. Phys. **35**, 1389 (1961).
 188. M. Jeunehonone, R. P. Schwenker, J. Chem. Phys. **42**, 2406 (1965).
 189. М. К. Иванова, А. В. Яковлева, Изв. АН СССР **14**, 561 (1950).
 190. W. S. Benedict, S. S. Silverman, Canad. J. Phys. **34**, 840 (1956).
 191. A. Hunter, R. W. Pearse, Rev. Sci. Instr. **7**, 403 (1936).
 192. «Оптическая пирометрия плазмы», Сб. статей под ред. Н. Н. Соболева, М., ИЛ, 1958.
 193. С. С. Пенингер, В сб. «Основные результаты экспериментов на ударных трубыах», М., Госатомиздат, 1963.
 194. W. H. Wurster, JQSRT **3**, 355 (1963).
 195. I. C. Keck, R. A. Allen, R. L. Taylor, JQSRT **3**, 335 (1963).
 196. R. S. Breene, M. C. Nardone, JQSRT **2**, 273 (1962).
 197. H. A. Ogy, J. Chem. Phys. **40**, 562 (1964).
 198. D. C. Tute, Proc. Phys. Soc. **80**, 1354 (1962).
 199. Ф. С. Ортенберг, в сб. «Физические проблемы спектроскопии». I, М., Изд-во АН СССР, 1963.
 200. B. H. Armstrong, J. Sokoloff, R. W. Nicholls, D. H. Holland, R. E. Meyerott, JQSRT **1**, 143 (1961).
 201. R. W. Ditchburn, D. W. O. Heddle, Proc. Roy. Soc. **A226**, 509 (1954).
 202. G. W. Bethke, J. Chem. Phys. **31**, 669 (1959).
 203. R. Landenburg, C. C. van Vorchis, Phys. Rev. **43**, 315 (1933).
 204. R. W. Ditchburn, D. W. O. Heddle, Proc. Roy. Soc. **A220**, 61 (1953).
 205. K. Watanabe, E. C. Y. Inn, M. Zelikoff, J. Chem. Phys. **21**, 1026 (1953).
 206. C. E. Treanor, W. H. Wurster, J. Chem. Phys. **32**, 758 (1960).
 207. G. R. Hebert, R. W. Nicholls, Proc. Phys. Soc. **78**, 1024 (1961).
 208. G. V. Marr, Canad. J. Phys. **42**, 382 (1964).
 209. R. W. Nicholls, Proc. Phys. Soc. **A69**, 741 (1956).
 210. S. S. Prasad, Proc. Phys. Soc. **80**, 873 (1962).
 211. G. J. Bethke, J. Chem. Phys. **31**, 662 (1959).
 212. J. W. Daiber, M. J. Williamson, JQSRT **1**, 135 (1961).
 213. M. Leunehomme, A. B. F. Duncan, J. Chem. Phys. **41**, 1692 (1964).
 214. G. V. Marr, Proc. Phys. Soc. **83**, 293 (1964).
 215. Е. Т. Антропов, Труды ФИАН **35**, 3, 1966.
 216. R. A. Allen, J. C. Hamm, J. C. Keck, JQSRT **1**, 269 (1961).
 217. W. H. Wurster, J. Chem. Phys. **36**, 2111 (1962).
 218. R. P. Madden, J. Chem. Phys. **35**, 2083 (1961).
 219. R. G. Turner, R. W. Nicholls, Canad. J. Phys. **32**, 728 (1954).

220. W. H. Wurster, C. E. Treanor, H. M. Thompson, *J. Chem. Phys.* **37**, 2560 (1962).
221. D. Robinson, *JQSRT* **4**, 335 (1964).
222. W. B. Kunkel, A. L. Gardner, *J. Chem. Phys.* **37**, 1785 (1963).
223. L. V. Wallace, R. W. Nicholls, *J. Atmosph. Terr. Phys.* **7**, 101 (1955).
224. R. W. Nicholls, *J. Atmosph. Terr. Phys.* **25**, 218 (1963).
225. N. P. Carlton, C. Papalioios, *JQSRT* **2**, 241 (1962).
226. R. W. Nicholls, *Nature* **186**, 958 (1960).
227. McEwen, Ph. D. Thesis, 1965.
228. E. N. Lassettre, V. D. Meyer, M. S. Longmire, *J. Chem. Phys.* **42**, 807 (1965).
229. R. W. Nicholls, *J. Atmosph. Terr. Phys.* **12**, 211 (1958).
230. G. R. Hebert, D. C. Tyte, *Proc. Phys. Soc.* **83**, 629 (1964).
231. D. C. Tyte, G. R. Hebert, *Proc. Phys. Soc.* **84**, 830 (1964).
232. D. Robinson, R. W. Nicholls, *Proc. Phys. Soc.* **75**, 817 (1960).
233. S. S. Prasad, *Indian. J. Phys.* **34**, 584 (1960).
234. R. N. Dixon, R. W. Nicholls, *Canad. J. Phys.* **36**, 127 (1958).
235. Е. Филиппус, Е. М. Кудрявцев, А. Н. Печенов, Н. Н. Соболев, В. П. Фокеев, *Теплофиз. высок. темп.* **2**, 181 (1964).
236. S. M. Silverman, E. N. Lassettre, *J. Chem. Phys.* **41**, 3727 (1964).
237. N. R. Tawde, B. S. Patil, *Indian. J. Phys.* **33/42**, 505 (1959).
238. G. M. Lawrence, *JQSRT* **5**, 359 (1965).
239. R. C. M. Learner, *Proc. Roy. Soc. A* **269**, 311 (1962).
240. R. Watson, *JQSRT* **4**, 1 (1964).
241. R. G. Bennett, F. W. Dalby, *J. Chem. Phys.* **40**, 1414 (1964).
242. Е. И. Френч, *Ракетная техника и космонавтика* **2**, 213 (1964).
243. K. Prasad, *Proc. Phys. Soc.* **85**, 810 (1965).
244. N. S. Murthy, T. K. S. Setty, M. K. V. Sumathi, *Indian. J. Phys.* **38**, 428 (1964).
245. R. N. Zare, E. O. Lasson, R. A. Berg, *J. Molec. Spectrosc.* **15**, 117 (1965).
246. N. R. Tawde, V. M. Korwar, *Proc. Phys. Soc.* **80**, 794 (1962).
247. J. E. Mental, R. W. Nicholls, *Proc. Phys. Soc.* **86**, 873 (1965).
248. E. Fink, K. H. Welge, *Zs. Naturforsch.* **19a**, 1193 (1964).
249. A. L. Smith, J. W. Meriwether, *J. Chem. Phys.* **42**, 2984 (1965).
250. R. D. Tckenzie, *Ref. «Dissert Abstrs»* **25**, 1970 (1964).
251. J. I. Steinfield, R. N. Zare, L. Sones, M. Lesk, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **42**, 25 (1965).
252. P. Felenbok, *Proc. Phys. Soc.* **86**, 676 (1965).
253. E. Wacks Morton, *J. Res. NBS* **A68**, 631 (1964).
254. M. Halmann, J. Lanlicht, *J. Chem. Phys.* **43**, 438 (1965).
255. R. W. Nicholls, *Laboratory astrophysics and combustion spectroscopy*, in «Supersonic Flow, Chemical Processes and Radiative Transfer», Pergamon Press, N. Y. (1964).
256. R. W. Nicholls, *J. Res. NBS* **A68**, 535 (1964).
257. R. W. Nicholls, *Astrophys. J.* **141**, 819 (1965).
258. R. W. Nicholls, *Canad. J. Phys.* **43**, 1390 (1965).
259. R. W. Nicholls, *J. Res. NBS* **A69**, 369 (1965).
260. R. W. Nicholls, *J. Res. NBS* **A69**, 397 (1965).
261. R. W. Nicholls, *Proc. Phys. Soc.* **85**, 159 (1965).
262. P. Halevi, *Proc. Phys. Soc.* **86**, 1051 (1965).
263. D. C. Tyte, *JQSRT* **5**, 545 (1965).
264. N. R. Tawde, V. M. Korwar, *Indian J. Pure and Appl. Phys.* **3**, 198 (1965).
265. K. C. Joshi, S. Parthasarathy, V. D. P. Sastri, *JQSRT* **6**, 205 (1966).
266. K. C. Joshi, V. D. P. Sastri, S. Parthasarathy, *JQSRT* **6**, 215 (1966).
267. R. Watson, W. R. Ferguson, *JQSRT* **5**, 595 (1965).
268. V. D. Meyer, A. Skerbele, E. N. Lassettre, *J. Chem. Phys.* **43**, 805 (1965).
269. J. E. Hesser, K. Dressler, *Astrophys. J.* **142**, 389 (1965).
270. R. P. Schwenker, *J. Chem. Phys.* **42**, 1895 (1965).
271. K. L. Wray, T. J. Connolly, *JQSRT* **5**, 633 (1965).
272. V. H. Reis, *JQSRT* **5**, 585 (1965).
273. K. L. Wray, T. J. Connolly, *JQSRT* **5**, 111 (1965).

