

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.196

ПРОБЛЕМЫ ОПИСАНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В АДИАБАТИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ**Н. Е. Кузьменко, Л. А. Кузнецова, Ю. Я. Кузиков**

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| 1. Введение | 75 |
| 2. Распределение интенсивностей в электронно-колебательно-вращательных спектрах | 76 |
| а) Адиабатическое приближение Борна — Оппенгеймера (76). б) Отклонения от аппроксимации Борна — Оппенгеймера. Учет электронно-колебательно-вращательных взаимодействий (77). | |
| 3. Теоретические методы определения факторов Франка — Кондона | 81 |
| а) Общее состояние вопроса (81). б) Расчеты факторов Франка — Кондона в гармоническом приближении (81). в) Ангармонические потенциалы (83). | |
| 4. Факторы Франка — Кондона с учетом вращения | 85 |
| а) Существующие методы расчета (85). б) О точности проводимых расчетов (86). в) Анализ данных по факторам Франка — Кондона, рассчитанных с учетом вращения (87). г) О критериях оценки влияния колебательно-вращательного взаимодействия на факторы Франка — Кондона (88). | |
| 5. Области приложения радиационных характеристик | 90 |
| 6. Заключение | 92 |
| Цитируемая литература | 93 |

1. ВВЕДЕНИЕ

Необходимость проведения количественного описания распределения интенсивности в электронно-колебательно-вращательных (ЭКВ) спектрах молекул и ионов в газовой фазе диктуется многими задачами теоретического или прикладного характера, возникающими в астрофизике, физике и химии плазмы, молекулярной спектроскопии, лазерной химии и фотохимии планетных атмосфер, а также во многих других разделах науки, техники или технологии, сопрягающихся с молекулярными переходами между ЭКВ уровнями. Для осуществления подобных расчетов нужно знать совокупность молекулярных характеристик, таких как электронные, колебательные и вращательные термы энергии, определяющие волновые числа переходов, а также вероятности ЭКВ переходов, такие как силы электронных переходов S_e^{mn} , факторы Франка — Кондона (ФФК) $q_{v',v''}$, факторы Хенля — Лондона (ХЛ) $S_{J',J''}$ (последние характеристики наряду с силами осцилляторов электронного перехода f_e^{mn} , матричными элементами дипольного момента электронного перехода R_e^{mn} и временами жизни электронно-возбужденных состояний $\tau_{n,v'}$ все чаще в литературе объединяют под термином *радиационные характеристики*).

Цель настоящей работы — изложить современное состояние исследований по радиационным характеристикам двухатомных молекул, обсудить проблемы, возникающие при описании распределения интенсивно-

стей в молекулярных спектрах, возможные пути их решения, а также уже достигнутые на сегодняшний день успехи в преодолении таких проблем. Предлагаемый вниманию читателя обзор является естественным развитием предыдущих работ авторов ¹⁻³, связанных единой тематикой. За последнее десятилетие в рассматриваемых проблемах произошли существенные изменения.

Во-первых, получили широкое развитие и распространение экспериментальные методы исследования вероятностей электронных переходов (такие как различные методы измерения времен жизни электронно-возбужденных состояний и другие) и, как следствие, проведен большой цикл измерений вероятностей электронных переходов для многих молекулярных систем. Эти вопросы детально освещены нами в ^{2,3} и в настоящем обзоре обсуждаются лишь конспективно, с той целью, чтобы обсуждаемая здесь проблема воспринималась комплексно. Во-вторых, опираясь на данные новейших экспериментальных исследований, дальнейшее развитие получила теория описания интенсивностей ЭКВ переходов. В первую очередь здесь нужно подчеркнуть то обстоятельство, что к настоящему времени убедительно показана необходимость учета влияния ЭКВ взаимодействий на интенсивности в молекулярных спектрах при их теоретическом описании. Проблемы, здесь возникающие, отражены в настоящей работе, причем особое внимание уделено рассмотрению современного состояния исследований по влиянию и возможному учету колебательно-вращательного (КВ) взаимодействия на ФФК, не нашедшего до этого должного отражения в литературе.

Необходимость такого рассмотрения диктуется, кроме всего прочего, и запросами сугубо практического характера, связанными с тем обстоятельством, что не только традиционные радиационные характеристики, но уже и зависимости дипольных моментов электронных переходов от межъядерного расстояния, и факторы ФК с учетом вращения учитываются в настоящее время в различных технических и технологических приложениях. В этой связи мы сочли нужным не ограничиться простым перечнем областей приложения радиационных характеристик, но дать специальный раздел, в котором подробно обсуждаются возможности применения результатов исследований этих характеристик (и прежде всего ФФК — с учетом и без учета КВ взаимодействия) для эффективного решения серии прикладных или теоретических задач.

2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ

а) Адиабатическое приближение Борна—Оппенгеймера

В соответствии с приближением Борна — Оппенгеймера (БО) ⁴ распределение интенсивностей во вращательной структуре ЭКВ спектра определяется факторами Хенля — Лондона (ХЛ) $S_{J'J''}$, а в колебательной структуре — факторами Франка — Кондона (ФФК) $q_{v'v''}$, причем матричный элемент дипольного момента электронного перехода $R_e^{m'n}$ (или однозначно связанная с этой величиной сила электронного перехода $S_e^{m'n}$) не зависит от межъядерного расстояния

$$S_{J'J''} = \sum_{M'M''} \left| \int \psi_{J'M'} f(\theta, \varphi) \psi_{J''M''} \sin \theta d\theta d\varphi \right|^2, \quad (1)$$

$$q_{v'v''} = \left| \int \psi_{nv'}(r) \psi_{mv''}(r) dr \right|^2. \quad (2)$$

$$|R_e^{mn}|^2 = \left| \int \psi_{ne} \hat{P} \psi_{me} d\tau_e \right|^2, \quad (3)$$

$$S_e^{mn} = \sum_{\Sigma' \Sigma''} \sum_{p' p''} |R_e^{mn}|^2 = K |R_e^{mn}|^2. \quad (4)$$

В выражениях (1—3) ψ_{JM} , ψ_v , ψ_e представляют собой вращательные, колебательные и электронные волновые функции соответственно. Суммирование в (1) проводится по всем компонентам Зеемана (M — магнитное квантовое число); функция $f(\theta, \varphi)$ выражает зависимость дипольного момента от угловых координат θ и φ . В выражении (3) \hat{P} — оператор дипольного момента электронного перехода; символы Σ и p в (4) определяют компоненты спинного и Λ -дублета; K — величина, определяемая нормировкой используемых факторов ХЛ; v, J — колебательные и вращательные квантовые числа. Параметры, отмеченные одним штрихом, относятся к верхнему уровню n , двумя — нижнему m .

В таком случае интенсивность индивидуальной вращательной линии может быть описана следующим образом:

$$\int j(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{16\pi^3 c}{3} \frac{\tilde{\nu}_{nv'J'}}{\tilde{\nu}_{nv''J''}} N_{nv'J'} \frac{S_e^{mn}}{K} q_{v'v''} \frac{S_{J'J''}}{2J'+1}, \quad (5)$$

$$\int k(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{8\pi^3}{3hc} \frac{\tilde{\nu}_{nv'J'}}{\tilde{\nu}_{nv''J''}} N_{nv''J''} \frac{S_e^{mn}}{K} q_{v'v''} \frac{S_{J'J''}}{2J''+1}, \quad (6)$$

где $j(\tilde{\nu})$ и $k(\tilde{\nu})$ — коэффициенты излучения и поглощения соответственно; $\tilde{\nu}_{n(m)vJ}$ — волновое число вращательной линии; $N_{n(m)vJ}$ — населенность соответствующего уровня.

Волновые числа $\tilde{\nu}_{n(m)vJ}$, как правило, легко рассчитываются по молекулярным постоянным комбинирующих состояний, которые можно найти в широко известных справочниках⁵⁻⁷. Соответствующие формулы приведены, например, в^{3,8,9}. Нужно только обратить внимание на то обстоятельство, что понятие «вращательная линия» трактуется в литературе не однозначно. Необходимость четкого определения этого понятия становится особенно очевидной при теоретическом рассмотрении матричных элементов дипольных моментов электронных переходов; см. гл. II монографии³ и работу¹⁰.

б) Отклонения от аппроксимации

Борна—Оппенгеймера.

Учет электронно-колебательно-вращательных взаимодействий

В рамках модели, представленной уравнениями (1) — (6), до недавнего времени проводилось большинство расчетов распределения интенсивностей в ЭКВ спектрах. Однако сейчас уже хорошо известно, что адиабатическое приближение БО *) часто оказывается грубым, и в таком случае возникает необходимость каким-то образом учитывать ЭКВ взаимодействия в молекуле. Выяснилось, что для большинства молекулярных систем, прежде всего, существенным является электронно-колебательное (ЭК) взаимодействие в соответствующих электронных комбинирующих состояниях, приводящее к тому, что сила электронного перехода S_e^{mn} становится зависимой от межъядерного расстояния. Уточнения модели расчета реальной интенсивности можно добиться, если постоянную величину S_e^{mn} в уравнениях (5) — (6) заменить на некоторую функцию, зависящую от

*) Разновидности адиабатического приближения подробно рассмотрены в обзорной статье¹⁴.

межъядерного расстояния $S_e^{mn}(r)$. Квантовомеханические расчеты $S_e^{mn}(r)$ до настоящего времени остаются трудно решаемой задачей, поэтому на практике определение зависимостей $S_e^{mn}(r)$ проводится с использованием различных полуэмпирических аппроксимаций S_e^{mn} от r . Итог многолетней дискуссии применимости таких аппроксимаций подведен в ^{2,3} (некоторые детали можно найти также в недавних публикациях ¹¹⁻¹³), главенствующее положение среди них получила методика r -центроид.

С помощью такой полуэмпирической методики оказывается возможным получить зависимость $S_e^{mn}(r_{v'v''})$, где $r_{v'v''}$ — r -центроида, определяющая некоторое «среднее межъядерное расстояние» для колебательной полосы $v' - v''$ данного электронного перехода $r_{v'v''} = q_{v'v''}^{-1/2} \int \psi_{n v'}(r) \times \times r \psi_{m v''}(r) dr$. Все исследования $S_e^{mn}(r_{v'v''})$, опубликованные вплоть до 1979 г. включительно, были нами критически проанализированы с целью рекомендаций наиболее достоверных из них. Такие рекомендации приблизительно для 50 электронных переходов представлены в табл. 4.7 монографии ³ (см. также ²). Далее на основе рекомендованных зависимостей $S_e^{mn}(r_{v'v''})$ для 35 молекулярных систем нам удалось $S_e^{mn}(r_{v'v''})$ трансформировать в простые и физически ясные функциональные зависимости S_e^{mn} от длины волны λ ¹⁵, которые к тому же очень удобны при проведении машинных расчетов распределения интенсивностей. Полученные результаты по зависимостям $S_e^{mn}(\lambda)$ представлены на рис. 1—7, из которых наглядно следует, насколько существенными могут быть изменения величины S_e^{mn} и насколько априори непредсказуем характер таких зависимостей (см., например, систему Вегарда — Каплана N_2 , $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ -систему LaO или $B^1\Sigma - X^1\Sigma$ систему BeO).

Обсудим далее вопрос о точности представленных на рис. 1—7 зависимостей $S_e^{mn}(\lambda)$. Не вдаваясь в детали, которые можно найти в ¹⁵, здесь отметим, что аппроксимирующие уравнения $S_e^{mn}(\lambda)$, по которым выстроены графики 1—7, отвечают следующему критерию: максимальные отклонения рассчитанных по этим уравнениям значений S_e^{mn} от «точных» исходно задаваемых значений S_e^{mn} (полученных из зависимостей $S_e^{mn}(r_{v'v''})$ табл. 4.7 монографии ³) не должны превышать 10%. Использование именно такого численного критерия обусловлено тем, что реальная точность получаемых из экспериментальных измерений (по относительным интенсивностям различных ЭК полос или по временам жизни различных ЭК уровней энергии) исходных зависимостей $S_e^{mn}(r_{v'v''})$ составляет, как правило, несколько процентов (см. ^{2,16,17}).

Так, например, график функции $S_e^{mn}(\lambda)$ для второй положительной системы N_2 (переход $C^3\Pi - B^3\Pi$; см. кривую 2 на рис. 1) построен по функциональной зависимости

$$S_e^{mn}(\lambda) = (457 \pm 36,6) [1 - 8,046 \cdot 10^{-3}\lambda + 19,65 \cdot 10^{-6}\lambda^2 - 15,76 \cdot 10^{-9}\lambda^3]^2, \quad (7)$$

при этом результат для S_e^{mn} получится в атомных единицах $(a_0 \cdot e)^2$, если значения λ даны в нанометрах. При расчете S_e^{mn} по этой функции отклонения от исходно заданных «точных» значений S_e^{mn} не превышают 8% (см. табл. 3 работы ¹⁵; заметим здесь же, кстати, что обсуждаемая зависимость для (2_+) -системы N_2 дополняется недавними независимыми измерениями $S_e^{mn}(r_{v'v''})$ ^{18,19}).

Из материала, обсуждаемого выше, становится очевидным, что учет ЭК взаимодействия путем введения зависимостей $S_e^{mn}(r)$ — посредством S_e^{mn} от r -центроиды, или S_e^{mn} от длины волны λ , или S_e^{mn} от волнового числа $\tilde{\nu}$ — в адиабатические модели расчета распределения интенсивностей (5) — (6) существенно повышает достоверность результатов такого расчета.

Рис. 1. Силы переходов S_e^{mn} для электронных систем полос двухатомных молекул как функции длины волны.

Знаком \circ на каждой кривой отмечено значение S_e^{mn} (для $(0,0)$ -полосы. 1 — CO ($b^2\Sigma^- - a^2\Pi$) (3+), 2 — N₂ ($C^2\Pi_u - B^2\Pi_g$) (2+), 3 — SO ($B^2\Sigma^- - X^2\Sigma_g$), 4 — O₂ ($B^2\Sigma_g^- - X^2\Sigma_g$) — система Шумана — Рунге.

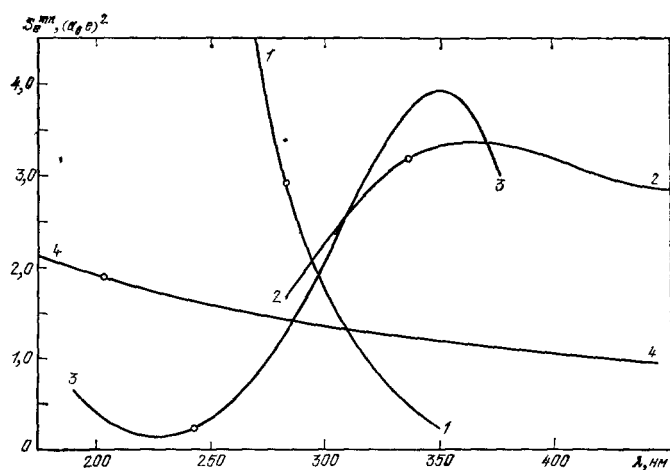


Рис. 2. То же, что и на рис. 1.

1 — C₂ ($d^3\Pi - a^3\Pi$) — система Свана, 2 — LaO ($B^2\Sigma^- - X^2\Sigma$), 3 — Na₂ ($B^1\Pi - X^1\Sigma$), 4 — SiF ($B^2\Sigma^- - X^2\Pi$) (по верхней шкале длин волн — от 285 до 325 nm).

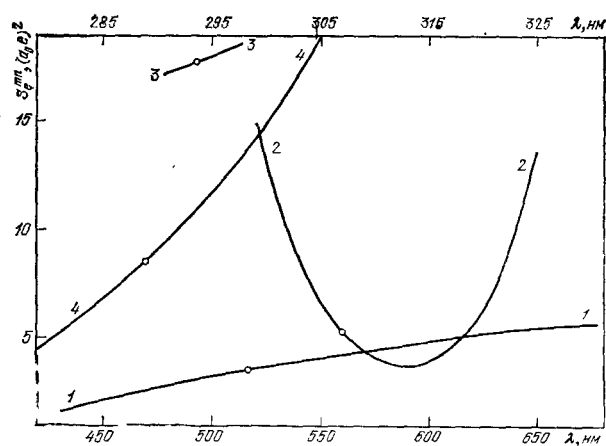


Рис. 3. То же, что и на рис. 1.

1 — N₂ ($A^2\Sigma_u - X^1\Sigma_g^+$) — система Вегарда — Каплана, 2 — O₂ ($A^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^-$) — запрещенная система Герцберга I.

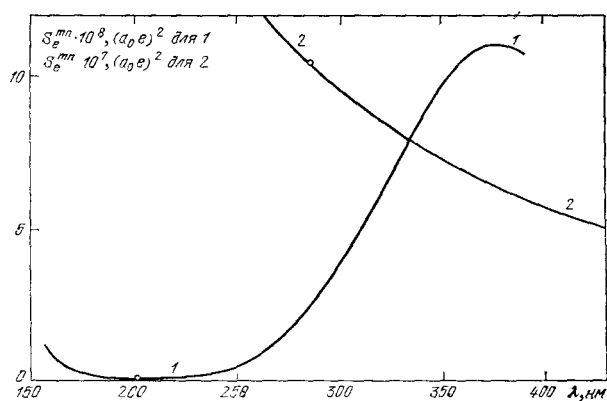


Рис. 4. То же, что и на рис. 1.

1 — CN ($A^2\Pi - X^2\Sigma$) — красная система, 2 — N_2 ($B^1\Pi - \Lambda^1\Sigma$) — (1 +) — система, 3 — Nb_2^+ ($A^2\Pi - X^2\Sigma$) — система майнела, 4 — $O_2^+(b^4\Sigma - a^4\Pi)$ — (1 —) — система.

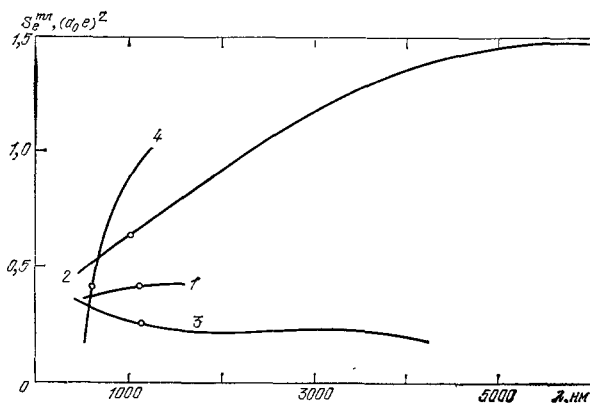


Рис. 5. То же, что и на рис. 1.

1 — CO+ ($B^2\Sigma - X^2\Sigma$) (1 —), 2 — CS ($A^1\Pi - X^1\Sigma$), 3 — HBr+ ($A^2\Sigma - X^2\Pi$), 4 — HCl+ ($A^2\Sigma - X^2\Pi$), 5 — NO ($A^2\Sigma - X^2\Pi$) γ , 6 — NO ($B^2\Pi - X^2\Pi$) β , 7 — O_2^+ ($A^2\Pi - X^2\Pi$) (2 —), 8 — OH ($A^2\Sigma - X^2\Pi$), 9 — PN ($A^1\Pi - X^1\Sigma$).

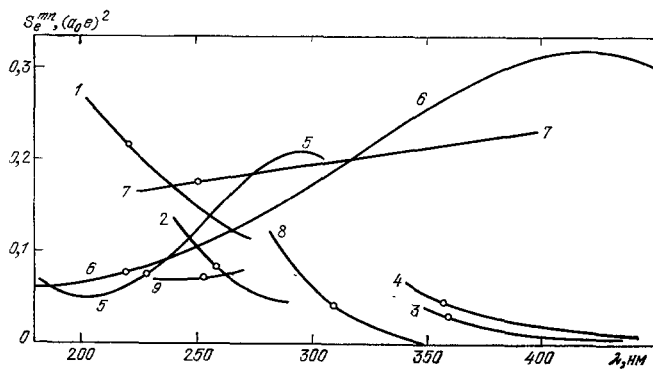


Рис. 6. То же, что и на рис. 1.

1 — CO ($A^1\Pi - X^1\Sigma$) — 4-я положительная система, 2 — H_2 ($B^1\Sigma - X^1\Sigma$) — система Лаймана, 3 — H_2 ($C^1\Pi - X^1\Sigma$) — система Вернера, 4 — NO+ ($A^1\Pi - X^1\Sigma$).

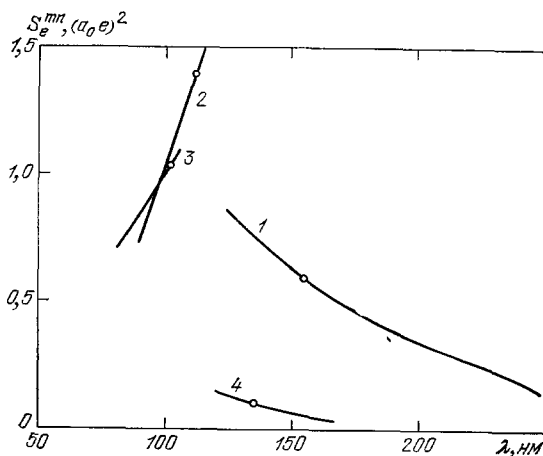
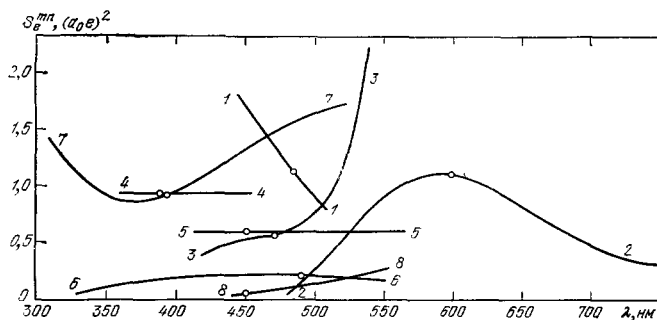


Рис. 7. То же, что и на рис. 1.

1 — AlO ($B^2\Sigma - X^2\Sigma$), 2 — BaO ($A^1\Sigma - X^1\Sigma$), 3 — BeO ($B^1\Sigma - X^1\Sigma$), 4 — CN ($B^2\Sigma - X^2\Sigma$) — фиолетовая система, 5 — CO ($B^1\Sigma - A^1\Pi$) — Ангстрема, 6 — CO+ ($A^2\Pi - X^2\Sigma$) — кометно-хвостовая система, 7 — N_2^+ ($B^2\Sigma - X^2\Sigma$) — первая отрицательная система, 8 — RbO ($B^1 - X^1\Sigma$).



Однако накопившиеся к настоящему времени многочисленные экспериментальные данные по отдельным вращательным линиям ЭКВ спектров *) показывают, что для точного описания их интенсивностей учет только ЭК взаимодействия (зависимости $S_e^{mn}(r)$) часто оказывается недостаточным. В таких случаях возникают уже проблемы учета влияния колебательно-вращательного (КВ) взаимодействия на факторы ФК.

Хотя это и должно быть уже достаточно очевидным, имеет смысл подчеркнуть, что авторы настоящей работы стоят на тех позициях, что можно добиться надежного количественного описания распределения интенсивности в ЭКВ спектрах двухатомных молекул, опираясь на адиабатическую модель (5) — (6) и вводя в нее соответствующие «поправки» на ЭК и КВ взаимодействия **). Поправки, обусловленные ЭК взаимодействием (зависимости $S_e^{mn}(r)$), в настоящем разделе обсуждены достаточно полно. Далее мы уделим особое внимание рассмотрению современного состояния исследований по влиянию и возможному учету КВ взаимодействия на факторы ФК, не нашедшего до настоящего времени должного отражения в литературе. При этом возникает необходимость тщательно проанализировать многочисленные вопросы, связанные с применимостью различных потенциалов $U(r)$ для расчета классических (без учета вращения, т. е. с $J = 0$) ФФК, которые используют и для расчета ФФК уже с учетом вращения (т. е. с $J \neq 0$), с развитием самих вычислительных методов расчета ФФК, и ряд других.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАКТОРОВ ФРАНКА — КОНДОНА

а) Общее состояние вопроса

Для качественного объяснения различных случаев распределения интенсивности в ЭКВ спектрах принцип Франка — Кондона ^{21,22} используется очень широко. В рамках приближения БО для количественной интерпретации интенсивностей используются ФФК.

На настоящему времени разработаны достаточно эффективные методы расчетов ФФК ^{1,23}. Наиболее полное и последовательное изложение большинства важнейших методов дано в работе ³. За прошедшие после этого годы опубликована серия новых работ, посвященных, с одной стороны, совершенствованию традиционных методов расчета ФФК и, с другой стороны, развитию новых подходов в расчетах ФФК с учетом вращения. В этой связи последовательность дальнейшего изложения такова, что в первую очередь обсуждаются новые аспекты, возникшие в традиционных методах расчета ФФК, после этого рассматриваются вопросы влияния КВ взаимодействия на ФФК и в заключение обсуждаются различные области применения ФФК.

б) Расчеты факторов Франка — Кондона в гармоническом приближении

Хорошо известно, что гармоническое приближение является достаточно грубым даже для малых квантовых чисел (см., например, ^{3,24}). Однако известно и то, что существуют задачи теоретического и прикладного характера, не требующие высокой точности значений ФФК, и потому

*) Современные возможности экспериментальных методов исследования ЭКВ спектров молекул и перспективы их развития обсуждаются, например, в превосходном обзоре Макферсона и Барроу ²⁰.

**) Другими словами, оставаясь фактически в «рамках» приближения БО.

в таких случаях оказывается пригодным привлечение даже гармонического приближения для расчета ФФК²⁵⁻²⁸.

Впервые аналитические выражения для ФФК с волновыми функциями гармонического осциллятора были получены в классической работе Хэтчиссона²⁹. После этой работы предпринимались многочисленные попытки получить выражения для ФФК в более простой или в более общей форме (полученные в²⁹ формулы пригодны только для $v', v'' \leq 4$) — достаточно перечислить работы Маннебака³⁰, Вагнера³¹, Мнацаканяна²⁶, Лина³² или Николлса^{33,34}. Предпринимались также неоднократные попытки уточнения гармонического приближения путем различных «возмущений» гармонической волновой функции. Здесь также перечислим только основные работы³⁵⁻³⁷, поскольку полный перечень подобных работ и их анализ даны в обзорах^{1,38}. Особое же читательское внимание нам хочется обратить на два совсем недавних, великолепных аналитических обзора Терасаки и Матсушита³⁹ и Вальденстрёма и Рази Накви⁴⁰, в которых проведен подробный сравнительный анализ физических и математических свойств различных моделей гармонического приближения. Из работ, не отраженных в этих обзорах, заслуживают внимания работы^{26,32,33}, в которых предложена идея усреднения α -параметра гармонической волновой функции, и получены двухпараметрические формулы для расчета ФФК. Однако наиболее удобны очень простые алгебраические соотношения, полученные в недавней работе Николлса³⁴. Рабочие формулы содержат всего лишь один параметр молекулярного перехода U , который рассчитывается по молекулярным постоянным ω_e , r_e , μ_A :

$$U = \frac{S^2}{2}, \quad (8)$$

где

$$S = \frac{\sqrt{\mu_A \tilde{\omega}_e \Delta r_e}}{5,807}, \quad (9)$$

$$\tilde{\omega}_e = \frac{2 \sqrt{\omega_e' \omega_e''}}{\sqrt{\omega_e'^2 + \omega_e''^2}}. \quad (10)$$

Здесь требуется подчеркнуть тот факт, что в работе Николлса³⁴, к сожалению, вкралась ошибка в выражении (2e) для параметра S , поэтому расчет S необходимо проводить именно по формуле (9) настоящей работы.

Идея, позволившая автору³⁴ получить однопараметрические формулы, проста и заключается в том, что величины полуширин потенциалов при $v = 0$ $W = 5,807/\sqrt{\mu_A \omega_e}$, входящие в точные выражения для значений колебательных волновых функций комбинирующих состояний, усредняются, $\tilde{W} = (W' + W'')/2$.

В таком случае интеграл перекрывания (2) дает общую формулу $q_{v,v}$ ($0 \leq v \leq 3$ и $0 \leq V \leq 6$; $v = v'$, $V = v''$):

$$q_{v,v} = \frac{U^{V-v} e^{-U}}{v!V!} \{ (U-V)^v - F(v-2) V [v(U-V) + 2]^{v-2} \}; \quad (11)$$

здесь F — функция Хевисайда, раскрывая которую, имеем

$$q_{0,v} = \frac{U^V e^{-U}}{V!}, \quad V \geq 0, \quad (12)$$

$$q_{1,v} = \frac{U^{V-1} e^{-U}}{V!} (U-V)^2, \quad V \geq 1, \quad (13)$$

$$q_{2,v} = \frac{U^{V-2} e^{-U}}{2!V!} [(U-V)^2 - V]^2, \quad V \geq 2, \quad (14)$$

$$q_{3,v} = \frac{U^{V-3} e^{-U}}{3!V!} \{ (U-V)^2 - V [3(U-V) + 2] \}^2, \quad V \geq 3. \quad (15)$$

Удовлетворительная приемлемость обсуждаемых расчетных формул проиллюстрирована сравнением рассчитанных по ним значений ФФК с величинами, полученными в наиболее точном РКР приближении, для красной системы CN.

Заканчивая здесь обсуждение гармонических приближений, необходимо, на наш взгляд, еще раз подчеркнуть *компромиссную особенность использования таких приближений*. Привлекательная сторона при использовании гармонических приближений — это возможность решать многие задачи аналитическим путем, теневая сторона — невысокая точность ФФК и часто конечного результата. Исследователь должен сам решать эту дилемму в каждом конкретном случае, помня о существовании принципиально более точного ангармонического приближения в расчетах ФФК.

в) Ангармонические потенциалы

Наиболее точные значения ФФК получают при использовании метода РКР или его модификаций³. Однако использование потенциалов РКР имеет свои существенные сложности. Во-первых, с таким потенциалом уравнение Шредингера не имеет точного аналитического решения, и поэтому всегда применяются приближенные методы интегрирования. В литературе практически отсутствует анализ погрешностей в значениях ψ , за счет приближенного решения уравнения Шредингера. В большинстве реализованных программ для расчета ФФК методом РКР используется метод Нумерова — Кули⁴¹ (см., например,^{42,43}), когда волновое уравнение заменяется уравнением конечных разностей, которое затем решается итеративно*). На примере $A^1\Sigma$ состояния молекулы BaO нами⁴³ выполнена оценка погрешностей в волновых функциях, возникающая при замене точного уравнения Шредингера приближенным уравнением Нумерова и показано, что погрешность не превышает 2%. Во-вторых — и это является гораздо более существенным — не всегда существует достаточное количество надежно определенных спектроскопических данных для построения истинных РКР потенциалов, особенно вблизи диссоционного предела.

Именно по этой причине наряду с истинными потенциалами широко используются различные аналитические потенциалы, среди которых, безусловно, намного чаще других — трехпараметрический потенциал Морзе. Анализ возможностей использования некоторых других трехпараметрических потенциалов (Левина, Варшии, Липпинкота) для расчета ФФК посвящена работа Блинковой и Поповой⁴⁴. Кроме перечисленных, используются также аналитические потенциалы Гульберта — Гиршфельдера^{45,46}, Ленард-Джонса⁴⁷, Пешля — Теллера^{48,50}. Можно указать на попытки использования эффективных колебательных потенциалов степенного типа по разложению функции $U(r)$ в ряд. Так, в работе⁵¹, например, выведены формулы для определения коэффициентов в рядах типа Данхэма, Саймона — Парра — Финлана и др. из спектроскопических данных, обсуждается применимость и надежность рассмотренных потенциалов. Можно было бы указать на возможности использования еще и других аналитических потенциалов (см., например,⁵⁴⁻⁵⁷), но целесообразнее отослать читателя к последним обзорным работам^{58,59} по потенциальным функциям двухатомных молекул.

*) Кроме разностных развиваются и другие методы решения колебательной задачи для численных потенциалов⁵². Продолжаются также поиски наиболее рациональных путей вычисления интегралов $f(v)$ и $g(v)$, определяющих, как известно, поворотные точки РКР потенциалов. Так, Тилле и Тилле⁵³ предложен новый перспективный способ, исключаяющий сингулярности в интегралах.

Наконец, нужно отметить, что в последнее десятилетие получили развитие квантово-механические расчеты *ab initio* потенциальных функций не только основных, но и возбужденных электронных состояний, что позволяет, в свою очередь, проводить *ab initio* расчеты ФФК; см., например, ⁶⁰⁻⁶². Для получения надежных данных при этом должен использоваться либо метод конфигурационного взаимодействия (КВ), либо многоконфигурационный метод самосогласованного поля (МК ССП). О методе МК ССП см., например, в ⁶³, полное же рассмотрение проблем, возникающих в рамках квантово-механических расчетов, дано в монографии Рамбиди и др. ⁶⁴.

Таким образом, из всего рассмотренного выше ясно, что при необходимости, в зависимости от стоящей перед исследователем задачи, он может использовать для расчета ФФК самые разнообразные молекулярные потенциалы. Однако нужно подчеркнуть, что подавляющее большинство уже выполненных расчетов ФФК проведено на базе потенциалов РКР или Морзе. Целесообразно было провести поэтому сопоставление всех результатов по ФФК, рассчитанных с одновременным использованием именно этих потенциалов. Естественно было ожидать, что в случае хорошего согласия между формой истинной и морзевской потенциальных кривых достаточно хорошо будут коррелироваться и данные по ФФК. Из более чем 400 молекулярных систем, для которых известны в настоящее время данные по ФФК, удалось сопоставить результаты расчетов ФФК по Морзе и РКР для 80 систем. Предположение о хорошей корреляции ФФК в случае близости потенциалов РКР и Морзе полностью подтверждается *).

Нужно сказать, что пока везде речь шла о ФФК, полученных на базе потенциала Морзе (и других аналитических потенциалов) численным интегрированием волновых функций. Достоинства традиционных методов численного интегрирования и трудности, возникающие при их использовании, хорошо известны ³. Одновременно наряду с развитием точных методов численного интегрирования волновых функций ангармонических потенциалов разрабатывались и приближенные методы их вычисления. Так, например, в работах Докторов, Малкина и Манько ⁷¹⁻⁷³ дальнейшее развитие получил метод α усреднения потенциала Морзе. Предложенные ими удобные для вычисления ФФК рекуррентные формулы справедливы для произвольных соотношений между параметрами α' и α'' .

Метод α усреднения существенно упрощает расчеты, однако надежные результаты дает лишь для малых значений v . В этой связи по-прежнему находят применение методы ВКБ ³, которые позволяют именно при больших значениях v заменять знакопеременные полиномы Лагерра их асимптотическими интегральными выражениями. Модифицированные варианты ВКБ предложены в недавних работах ⁷⁴⁻⁷⁶. Расчет ВКБ интегралов в ⁷⁴ осуществлен методом перевала, позволяющим упростить вычислительные трудности и получить при этом достаточно простые аналитические выражения для ФФК. Другой подход в оценке ВКБ интегралов развивается в ^{75,76}. В первую очередь заслуживает внимания предложенный в ⁷⁶ алгоритм расчета, основанный на использовании точного представления для обратной матрицы Вандермонда. Указанный алгоритм заметно

*) В качестве примера, иллюстрирующего это положение, можно указать на хорошо совпадающие ФФК для $B^3\Pi_{0+} - X^1\Sigma_g^+$ системы I_2 , рассчитанные методом Морзе Хальманом и др. ⁶⁵ и затем Бугримом и Макренко ⁶⁶ и методом РКР — Заре ⁶⁷ и затем Теллинсгуизеном ⁶⁸. Различия не превышают нескольких процентов для ФФК с $v' \leq 26$ и $v'' \leq 20$. Совершенно очевидно и то, что в случаях несоответствия потенциала Морзе истинному РКР потенциалу (например, для $B^2\Sigma$ -состояния CN ⁶⁹ или $B^2\Sigma$ состояния AlO ⁷⁰) ФФК соответствующих молекулярных систем могут значительно отличаться.

сокращает затраты машинного времени при одинаковой с другими методами точности. Относительно идеи использования ВКБ приближения необходимо, однако, сделать следующее общее замечание. Эта идея, на наш взгляд, остается компромиссной, поскольку, позволяя успешно преодолевать вычислительные трудности при высоких ν , она не несет в себе детальной физической модели, каким-нибудь образом «гарантирующей» надежность получаемых результатов. Поэтому в методах ВКБ нужно считать обязательным использование тех или иных критериев контроля надежности получаемых данных по ФФК (раздел б) гл. 4).

Заканчивая разговор о методах, основанных на использовании потенциала Морзе, просто нельзя не отметить серию впечатляющих работ Хуффакера и Двайведи^{51,77-83,158}, в которой успешно реализована идея возмущения потенциала Морзе. В указанных работах рассчитаны ФФК для большого числа электронно-колебательных полос двухатомных молекул. Результаты сопоставляются с расчетами по методу РКР, при этом продемонстрировано их великолепное согласие (см., например, сравнение результатов для $V^1\Pi - X^1\Sigma_g^+$ системы Na_2 , $V^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ и $(2+)$ -систем N_2 , $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma_g^+$ -системы Ca_2 , выполненное в⁷⁹.

Особенно важно и то обстоятельство, что авторы обсуждаемых выше работ развили свой метод вычисления ФФК и для случая вращающегося возмущенного осциллятора Морзе⁷⁹⁻⁸³, выполнив к тому же обширную серию конкретных расчетов $q_{v'v''}^{J'J''}$ для молекул TiO , ZrO , MgO , LaO и SiO в⁸⁴ и для молекул CN , C_2 , CO и CH в⁸⁵. Более детально эти результаты будут обсуждены в разделе, посвященном влиянию колебательно-вращательного взаимодействия на ФФК.

4. ФАКТОРЫ ФРАНКА — КОНДОНА С УЧЕТОМ ВРАЩЕНИЯ

а) С у щ е с т в у ю щ и е м е т о д ы р а с ч е т а

Для нахождения ФФК с учетом КВ взаимодействия необходимо определить колебательные волновые функции с учетом вращения $\psi_{vJ}(r)$ и найти

$$q_{v'v''}^{J'J''} = \left| \int \psi_{v'J'}(r) \psi_{v''J''}(r) dr \right|^2. \quad (16)$$

Для этого уравнение Шредингера решается с неким эффективным потенциалом $U_{эфф}(r)$, учитывающим центробежное искажение молекулы при вращении:

$$\frac{d^2\psi_{vJ}(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E_{vJ} - U_{эфф}(r)] \psi_{vJ}(r) = 0. \quad (17)$$

Эффективный потенциал $U_{эфф}(r)$ может быть аппроксимирован двояко. Во-первых, его можно представить в аналитическом виде, когда исходный потенциал «невращающейся» молекулы дополняется членом, учитывающим вращение. Во-вторых, $U_{эфф}(r)$ можно задать таблично в виде колебательно-вращательного РКР потенциала (см., например,^{67,68,86,87}). Расчеты волновых функций с табличными потенциалами предполагают численное интегрирование (17), которое является сложным (раздел 3в). Значительно проще результат достигается с аналитически заданным потенциалом. Особенно часто для этих целей используется эффективный потенциал Морзе — Пекериса⁸⁸

$$U_{эфф}(r) = U(r)_{\text{Морзе}} + \frac{\hbar}{8\pi^2\epsilon\mu} \frac{J(J+1)}{r^2}, \quad (18)$$

с которым уравнение (17) решается точно⁸⁹. Волновые функции Леарнера⁸⁹ удобны в практических расчетах ФФК и широко используются (см. ⁹⁰). Шумакером⁹¹ была несколько уточнена модель Морзе — Пекериса и получено следующее решение (17):

$$\psi_{vJ}(r) = N_{vJ} \exp\left(-\frac{z}{2}\right) z^{\beta/2} L_{v+\beta}^{\beta}(z), \quad (19)$$

где

$$z = K_1 \exp[-\alpha(r - r_0)], \quad \beta = K_2 - 2v - 1.$$

Необходимо расписать все остальные параметры, определяющие волновую функцию (19), поскольку это нам понадобится в дальнейшем обсуждении:

$$\left. \begin{aligned} r_0 &= r_e(1 + \alpha_e), \\ K_1 &= 2\sqrt{\frac{D_2 + C_2}{\omega_e x_e}}, \quad K_2 = 2(2D_1 - C_1) \omega_e x_e K_1, \\ D_1 &= D_e \exp(-\alpha r_e \alpha_e), \quad D_2 = D_e \exp(-2\alpha r_e \alpha_e), \\ C_1 &= \frac{A}{\alpha r_0(1 + \alpha_e)^2} \left[4 - \frac{6}{\alpha r_0} \right], \\ C_2 &= \frac{A}{\alpha r_0(1 + \alpha_e)^2} \left(\frac{3}{\alpha r_0} - 1 \right), \\ \alpha_e &= \frac{4AB_e}{\omega_e^2}, \quad A = B_e J(J + 1) \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Здесь v и J — колебательные и вращательные квантовые числа; D_e , α и r_e — параметры потенциала Морзе; ω_e , $\omega_e x_e$ и B_e — обычные спектроскопические константы в см^{-1} ; N_{vJ} — нормирующий множитель и $L_{v+\beta}^{\beta}$ — обобщенный полином Лагерра.

Используя (19), Чанг и Карилус^{92,93} получили простые аналитические выражения для расчета $q_{v'v''}^{J'J''}$, также широко использующиеся в практических расчетах⁹⁴⁻⁹⁶.

В разделе (Зв) мы уже указывали, что идея возмущенного осциллятора Морзе была развита Хуффакером и Двайведи и на случай расчета $q_{v'v''}^{J'J''}$. Результаты, получаемые этим методом, практически идентичны результатам в методе РКР; подробности см. в ^{84,85}.

Отметим, наконец, совсем недавнюю работу¹⁵⁹, в которой получены точные аналитические выражения для энергий, волновых функций и матричных элементов также для случая вращающегося осциллятора Морзе.

б) О точности проводимых расчетов

Следует особенно подчеркнуть, что при использовании любого потенциала надежность получаемых при расчете значений ФФК можно контролировать с уверенностью, только применяя специальные критерии сравнения. Чаще всего в качестве такого критерия принимается параметр, представляющий собою разницу между экспериментальным значением вращательной постоянной $B_v^{\text{эксп}}$ и расчетным значением $B_v^{\text{расч}}$, полученным по формуле

$$B_v^{\text{расч}} = \frac{\hbar}{8\pi^2 c \mu} \int \left| \frac{\psi_v(r)}{r} \right|^2 dr = \frac{\hbar}{8\pi^2 c \mu} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle \quad (21)$$

Выбор в качестве критерия надежности расчетов $q_{v'v''}$ и $q_{v'v''}^{J'J''}$ параметра $\xi = B_v^{\text{эксп}} - B_v^{\text{расч}}$ представляется наиболее оправданным, поскольку именно вращательные постоянные определяют взаимный «сдвиг» комбинирующих потенциалов. Модельный расчет, иллюстрирующий изменение значений ФФК в зависимости от изменения межъядерных расстояний комбинирующих состояний, выполнен Вентинком и Спиндлером⁹⁷ на примере $A^2\Sigma - X^2\Pi$ -перехода LiO. Показано, что разница на 0,01 Å в r_e даже для одного из комбинирующих состояний (что соответствует погрешности в третьем знаке B_v) дает заметное изменение в ФФК. Поэтому при проведении практических расчетов обычно стремятся к тому, чтобы $\xi \leq 0,005$ Å. Критерий ξ используется наиболее часто, однако в случае расчетов $q_{v'v''}^{J'J''}$ наряду с этим критерием целесообразно также сравнить экспериментальные и расчетные значения не только B_v , но также D_v и H_v , как это сделано, например, в^{98,99}. Тогда же, когда это позволяет эксперимент, рассчитанные ФФК с учетом вращения непосредственно сравниваются с прецизионными измерениями интенсивностей вращательной структуры^{100,101}.

Нужно, наконец, отметить перспективность оценок надежности вычисления волновых функций путем расчета так называемого «фактора шума», представляющего собой свертку колебательных волновых функций одного и того же электронного состояния:

$$q_m = \left| \int \psi_{mv_k}(r) \psi_{mv_k}(r) dr \right|^2, \quad i \neq k. \quad (22)$$

Известно, что в таком случае для волновых функций вследствие их ортогональности «фактор шума» должен равняться нулю. Отличие рассчитанного «фактора шума» от «машинного нуля» может служить дополнительной мерой надежности получаемых волновых функций^{43,102}. Так, при расчете¹⁰² ФФК в системах Асунди ($a'^3\Sigma - a^3\Pi$) и триплетных полос ($a'^3\Delta - a^3\Pi$) молекулы CO было показано, что для комбинирующих состояний $q_m \approx 10^{-8}$. Поскольку в указанных системах молекулы CO абсолютные значения ФФК, как правило, $\geq 10^{-4}$, то указанный «фактор шума» гарантирует надежность рассчитанных ФФК.

в) Анализ данных по факторам Франка — Кондона, рассчитанных с учетом вращения

Выше мы уже неоднократно подчеркивали то обстоятельство, что до недавнего времени подавляющее большинство расчетов ФФК проводилось без учета КВ взаимодействия. В настоящей работе представлены результаты впервые проведенного нами систематического анализа всех работ*) по расчету $q_{v'v''}^{J'J''}$. Нужно сказать, что большинство опубликованных расчетов имеют модельный характер и мало пригодны для практических приложений. Тем более ценными представляются результаты расчетов $q_{v'v''}^{J'J''}$ Двайведи и др.^{84,85} для 25 практически важных молекулярных систем. В каждой из них расчеты проведены для многих колебательных полос до высоких значений J . Например, в γ -системе TiO получены данные для

*) К настоящему времени рассчитаны $q_{v'v''}^{J'J''}$ более чем для 60 молекулярных систем. Из-за ограниченности объема журнальной статьи библиография этих работ здесь не приводится.

$v' \leq 8$, $v'' \leq 7$ для $0 \leq J \leq 180$; в красной системе CN — для $v' \leq 13$, $v'' \leq 9$ и $0 \leq J \leq 180$ и т. д. Особенно ценно, что факторы $q_{v'v''}^{J'J''}$ для каждой колебательной полосы удалось аппроксимировать при помощи метода наименьших квадратов простыми аналитическими выражениями

$$q_{v'v''}^{J'J''} = A(1 + BX + CX^2), \quad (23)$$

где $X = J''(J'' + 1)$.

Погрешность, с которой уравнение (23) аппроксимирует точные расчетные значения $q_{v'v''}^{J'J''}$, составляет 0,1% для сильных полос и не превышает 10% для самых слабых полос.

Анализ данных по $q_{v'v''}^{J'J''}$ подтверждает, что зависимость ФФК от J имеет сложный, неодинаковый для разных типов электронных переходов и даже для разных значений v характер. В качестве примера на рис. 8 показана зависимость $q_{v'v''}^{J'J''}$ от J'' для R ветви $v'' = 0$ прогрессии $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ системы Mg_2 (по данным ⁸⁶), наглядно иллюстрирующая, каких резких различий могут достигать ФФК с изменением J . Для малых J (например, $J'' = 15$) самой интенсивной оказывается полоса (12—0) и самой слабой — полоса (20—0); с ростом J интенсивности резко меняются — при $J'' = 50$ самой интенсивной оказывается уже полоса (16—0), а самой слабой — (10—0).

Рис. 8. Зависимость факторов Франка — Кондона от вращательного квантового числа для R -ветви колебательных полос $v'' = 0$ прогрессии $A^1\Sigma - X^1\Sigma$ -системы молекулы Mg_2 (по данным ⁸⁶).

Рис. 8. Зависимость факторов Франка — Кондона от вращательного квантового числа для R -ветви колебательных полос $v'' = 0$ прогрессии $A^1\Sigma - X^1\Sigma$ -системы молекулы Mg_2 (по данным ⁸⁶).

г) О критериях оценки влияния колебательно-вращательного взаимодействия на факторы Франка — Кондона

В связи с вышеизложенным очень заманчивой выглядит идея отыскания некоторого количественного критерия возможного влияния КВ взаимодействия на ФФК. Такой критерий можно было бы использовать в качестве предварительного индикатора, указывающего на действительную необходимость проведения громоздких и непростых расчетов $q_{v'v''}^{J'J''}$. Впервые попытка такого рода была предпринята Джеймсом ¹⁰³, показавшим, что в первом приближении (была использована модель гармонического осциллятора) критерием возможного влияния КВ взаимодействия может рассматриваться величина $\gamma = 2B_e/\omega_e$ (γ — усредненная величина для комбинирующих состояний). Долгое время считалось (см., например, ¹⁰⁴), что для молекул с $\gamma \leq 10^{-3}$ КВ взаимодействие несущественно и только для молекул с $\gamma > 10^{-3}$ необходимы специальные расчеты $q_{v'v''}^{J'J''}$. Анализ имеющихся в литературе данных по $q_{v'v''}^{J'J''}$ дает, однако, много примеров, не подтверждающих такое утверждение. Например, во всех трех системах молекулы CN ($A - X$, $B - X$, $C - X$) величина γ велика ($\sim 10^{-2}$), но только в системе $B - X$ влияние КВ взаимодействия на ФФК значительно, тогда как в $A - X$ - и $C - X$ -системах оно пренебрежимо мало ⁸⁵. Результат по Mg_2 мы уже проиллюстрировали выше на рис. 8

($\gamma = 2,6 \cdot 10^{-3}$). Примеры можно было бы продолжить, отметим только еще молекулу I_2 ($\gamma \simeq 10^{-4}$), для В — Х-системы которой также обнаружено заметное изменение ФФК с изменением J^{105} .

Тем не менее очевидно, что отношение вращательной постоянной B_e к частоте колебания ω_e обязано играть значительную роль в оценке возможного влияния КВ взаимодействия, хотя и не в такой простой форме, как это показано выше. В частности, это продемонстрировано работой Кобылянского¹⁰⁶, который, используя эффективный гармонический потенциал с учетом вращения, исследовал влияние КВ взаимодействия. Полученный в работе поправочный коэффициент по учету КВ взаимодействия на ФФК в первую очередь определяется отношением $(B_e/\omega_e)^{3/2}$.

Результаты теоретических работ, выполненных в ангармоническом приближении^{83, 89, 92, 93, 107}, позволяют предложить, пожалуй, наиболее обоснованный критерий оценки влияния КВ взаимодействия на ФФК. На основе известного факта смещения равновесного межъядерного расстояния при увеличении вращательного квантового числа J — см. уравнения (20) — наиболее целесообразно оценивать влияние КВ взаимодействия абсолютной величиной разности $|\Delta r_0 - \Delta r_e|$, где Δr_0 и Δr_e — разности равновесных расстояний комбинирующих состояний с учетом и без учета вращения соответственно. Из уравнений (20) очевидно, что для случая $J' = J''$

$$\varepsilon = |\Delta r_0 - \Delta r_e| = \left| J(J+1) \left[\left(\frac{2B'_e}{\omega'_e} \right)^2 r'_e - \left(\frac{2B''_e}{\omega''_e} \right)^2 r''_e \right] \right|, \quad (24)$$

и параметр ε , возрастаая с ростом J , будет тем больше, чем сильнее смещены относительно друг друга минимумы потенциальных кривых и чем больше отношения $(2B_e/\omega_e)^2$.

Критерий ε для оценки влияния КВ взаимодействия на ФФК впервые был использован в¹⁰⁸ и далее в^{109, 110} для нескольких молекулярных систем, представляющих астрофизический интерес.

Авторы настоящей работы рассчитали параметр ε для всех молекулярных систем (для $J = 100$), в которых можно было сопоставить параметру ε численные значения $q_{v'v''}^{J'J''}$. В результате нами показано, что малым параметрам ε соответствуют и малые изменения ФФК от J и наоборот — большим параметрам ε соответствуют существенные изменения $q_{v'v''}^{J'J''}$. Так, например, выше отмечалось, что из А — Х, В — Х и С — Х переходов молекулы СН только ФФК В — Х-системы сильно зависят от J . Этот факт легко объясняется простым сравнением параметров ε указанных переходов¹¹¹.

Таким образом, подтверждено, что критерий ε является чувствительным к влиянию КВ взаимодействия на ФФК и использование этого критерия позволяет объяснить характер поведения большинства имеющихся данных по $q_{v'v''}^{J'J''}$. Наиболее общим и важным результатом проведенного в настоящей работе анализа является возможность сформулировать следующее утверждение: *для молекулярных систем с $\varepsilon < 10^{-2}$ Å влияние КВ взаимодействия на ФФК пренебрежимо мало, для систем с $\varepsilon > 10^{-2}$ Å обязательны специальные исследования, ФФК молекулярных систем с $\varepsilon > 1$ Å очень значительно изменяются с ростом J .*

На основе сформулированного положения удастся провести классификацию молекулярных переходов всех двухатомных молекул по степени вероятной зависимости их ФФК от J . Так, например, следует ожидать существенную зависимость ФФК от J для различных систем H_2 и Mg_2 , гидридов щелочных металлов,¹ системы Шумана — Рунге O_2 , второй отрицательной системы O_2 , эксимерных систем ΣHal ($\Sigma = Ar, Kr, Xe$; $Hal = F, Cl, Br, I$).

И наоборот, можно было бы привести многочисленные иллюстрации таких молекулярных переходов, в которых влиянием КВ взаимодействия на ФФК априори можно будет пренебречь. Сейчас же только в качестве примера укажем, что к таким переходам могут быть отнесены важные в различных практических приложениях система Майнела и первая отрицательная система N_2^+ .

5. ОБЛАСТИ ПРИЛОЖЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Необходимость использования радиационных характеристик двухатомных молекул возникает всегда, когда появляются задачи количественного описания излучательных или поглощательных свойств газовых систем в оптическом диапазоне спектра. Нам представляется важным выделить и обсудить здесь те основные, на наш взгляд, области физики и химии, использование в которых данных по радиационным характеристикам позволяет эффективно решать такие задачи.

Можно подумать, что *астрофизика* — именно тот раздел физики, который не нуждается в специальном обсуждении здесь, поскольку астрофизики традиционно, издавна и до сих пор с успехом «эксплуатируют» всю совокупность данных по радиационным характеристикам¹¹²⁻¹¹⁴. Но поскольку последние успехи экспериментальной спектроскопии позволяют получать хорошо разрешенную вращательную структуру в электронных спектрах межзвездных молекул^{20,115}, роль молекулярно-спектроскопических методов в исследованиях межзвездной среды будет все более возрастать^{116,117}, и нам представляется целесообразным здесь обратить внимание на большую перспективность использования в астрофизических задачах данных по ФФК с учетом вращения.

Молекулярная спектроскопия являет собою несколько «странную» область с точки зрения обсуждаемых в данном разделе проблем. Анализ материалов, публикуемых ведущими отечественными и зарубежными спектроскопическими журналами*), позволяет нам утверждать, что очень многие спектроскописты не осознают в полной мере возможностей, которые дают радиационные характеристики в получении надежной информации о структуре молекул — отождествлении электронных, колебательных или вращательных состояний молекул, обнаружении преддиссоциирующих уровней, точном определении границы диссоциации и т. д. Так, использование ФФК значительно облегчает задачу определения нумерации колебательных уровней при проведении колебательного анализа — см., например, работы по CaF ¹¹⁸, $CaBr$ ¹¹⁹, Sb_2 ¹²⁰. Полезно указать также на работы^{121,122}, в которых исключительно по привлеченным ФФК дано перенесение полос соответственно в $C^1\Sigma - X^1\Sigma$ -системе SrO и $A^3\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ системе I_2 . Чрезвычайно перспективен подход, продемонстрированный в работах^{123,124}, авторами которых из анализа очень сложных колебательных структур соответственно молекул Br_2 и I_2 (с неразрешенной вращательной структурой!) были получены в том числе и вращательные постоянные комбинирующих состояний. Достигается это вариацией искоемых значений B_v до тех пор, пока рассчитанные с ними значения интенсивностей не совпадут с экспериментально наблюдаемыми во всем диапазоне исследуемого спектра (очень кстати здесь снова отослать читателя к разделу б) гл. 4!).

*) Мы проанализировали публикации вплоть до середины 1982 г. в таких журналах, как «Оптика и спектроскопия», «Журнал прикладной спектроскопии», «Journal of Molecular Spectroscopy», «Spectroscopy Letters», «Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer» и др.

Обсуждение проблем, возникающих в спектроскопии, нужно закончить замечанием общего принципиального характера. Замечание сводится к тому, что при решении целого ряда задач не только молекулярной спектроскопии, но и астрофизики, и астрохимии, и геофизики, и т. д. *результаты получаются еще более эффективными, если использовать совокупность всех радиационных характеристик, таких как ФФК, времена жизни электронно-колебательно-вращательных возбужденных состояний $\tau_{n v' j'}$, силы электронных переходов $S_e^{m n}(\nu)$, силы осцилляторов $f_e^{m n}$* . Так, например, задача отнесения полос, возникающая в случае переложения нескольких электронных систем, успешно может быть решена путем одновременного привлечения данных по измеренным временам жизни исследуемых состояний и рассчитанным ФФК предполагаемых переходов. Наглядными иллюстрациями являются отождествления близкорасположенных электронных состояний, например, в молекулах BaO^{125,126}, SnO¹²⁷, YF¹²⁸. Сочетание прецизионных измерений $\tau_{n v' j'}$ индивидуальных электронно-колебательно-вращательных уровней с факторами $q_{v'v''}^{j'j''}$ позволяет детально исследовать процессы преддиссоциации и возмущений различной природы (см., например, ^{17,129}).

Впечатляющие успехи в исследовании космического пространства поставили на повестку дня исследование *фотохимии атмосфер планет* солнечной системы, имеющих состав, резко отличный от земной. Многолетний опыт исследования фотохимии атмосферы Земли убеждает ¹³⁰⁻¹³³, что создание достоверных моделей атмосфер других планет окажется возможным только с привлечением совокупности всех данных по радиационным характеристикам, в том числе и по ФФК. Различные аспекты использования радиационных характеристик в изучении фотохимии планет рассмотрены в монографии Окабе ¹³³ (гл. VIII).

Усилия многих исследовательских групп направлены, как известно, на *создание лазерных систем на молекулярных электронных переходах* (фоторекомбинационных, химических, эксимерных и т. д. и т. п.). Многочисленные проблемы, возникающие при решении этой задачи, отражены в серии монографий ¹³⁴⁻¹³⁶ и обзоров ¹³⁷⁻¹³⁹. Одна из таких постоянно существующих проблем — необходимость знания надежной информации по радиационным характеристикам соответствующих молекулярных «кандидатов» (типичный анализ см. на примере монофторидов IV A группы ¹⁴⁰).

Традиционное использование радиационных характеристик в целях *диагностики плазмы* в последние годы возрастает еще больше, поскольку и в современном физическом эксперименте, и в прикладных практических задачах широко используют плазму самого различного молекулярного состава. Цитировать здесь многочисленные работы просто не имеет смысла. Более важным представляется подчеркнуть, что с развитием высокотемпературных и плазмохимических процессов может оказаться перспективным использование радиационных характеристик в аналитической химии ¹⁴¹.

Наконец, нужно специально подчеркнуть особую роль радиационных характеристик при описании *неравновесной кинетики газофазных химических реакций*. В обычных химических системах при достаточно низких температурах и высоких давлениях (порядка атмосферного или несколько выше), которые используются в традиционной химической технологии, скорости химических реакций много меньше вероятностей переходов между ЭКВ уровнями. Поэтому вследствие быстрой релаксации обычно устанавливается равновесное распределение по уровням, описываемое температурой в рамках аррениусовской кинетики. Исследования же, например, плазмохимических систем, реализуемых в настоящее время во многих

лабораторных и технологических установках (плазмотроны, ударные волны, газодинамические установки, лазерное возбуждение и т. д.), означают переход к принципиально новым режимам, например к существенно более высоким областям температур, приводящим, в свою очередь, к более высоким скоростям химических реакций. При этом во многих случаях скорости химических реакций сравниваются со скоростями переходов между ЭКВ уровнями и даже превышают их. В таких случаях применение классической аррениусовской кинетики оказывается невозможным и возникает необходимость использования неравновесной химической кинетики^{142, 143}, которая обязана уже учитывать такие процессы, как возбуждение и диссоциация молекул электронным ударом¹⁴⁴, диссоциативная электронно-ионная рекомбинация^{145, 146} и др. Описание всех этих процессов оказывается возможным только с привлечением дополнительной информации об уровнях энергии и потенциальных кривых молекул, вероятностях радиационных ЭКВ переходов, в том числе по зависимостям $S_e^{m,n}(\lambda)$ и по ФФК (причем в ряде случаев необходима информация по ФФК с учетом КВ взаимодействия, см., например, с. 91—94 монографии¹⁴⁵). Наиболее последовательное и полное изложение отмеченных выше и других проблем неравновесной кинетики можно найти в монографии Д. И. Словецкого¹⁴⁶.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая статья в полной мере показывает проблемы, возникающие при описании распределения интенсивностей в ЭКВ спектрах двухатомных молекул, и имеющиеся на сегодняшний день успехи в их преодолении. В заключение представляется целесообразным указать на ряд проблем, не затронутых непосредственно в обзоре, но тесно связанных с обсуждаемой здесь тематикой, и которые, на наш взгляд, требуют более пристального к ним внимания.

Прежде всего нужно отметить, что в настоящей работе обсуждались вероятности колебательных переходов только связанно-связанных электронных переходов (собственно их-то и называют факторами Франка — Кондона). Не меньшее теоретическое и прикладное значение имеют вероятности колебательных переходов связанно-свободных электронных переходов, так называемые плотности факторов Франка — Кондона (имеющих, например, очень важное значение в интерпретации процессов фотодиссоциации или в анализе эксимерных лазерных систем). В отличие же от ситуации, рассмотренной в данной работе, явно недостаточно развиты сами теоретические методы определения этих величин (см. 56, 147—149).

То же можно сказать о проблеме расчета ФФК для безызлучательных электронных переходов, хотя здесь и можно отметить интересные работы^{150—152}.

Наконец, следует подчеркнуть своевременность появившихся работ по ФФК многоатомных молекул и, в первую очередь, отметить успехи, достигнутые в разработке методов вычисления ФФК советскими авторами. Так, в работах^{73, 153—156} успешно реализована идея «перепутывания» нормальных координат, в работе¹⁵⁷ исследован вопрос о влиянии на ФФК нарушения адиабатического приближения в рамках модели Герцберга — Теллера.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецова Л. А., Кузьменко Н. Е., Кузяков Ю. Я., Пласти-нин Ю. А.— УФН, 1974, т. 113, с. 285.
2. Кузьменко Н. Е., Кузнецова Л. А., Молякин А. П. и др.— УФН, 1979, т. 127, с. 451.
3. Кузнецова Л. А., Кузьменко Н. Е., Кузяков Ю. Я., Пласти-нин Ю. А. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул.— М.: Нау-ка, 1980, 320 с.
4. Born M., Oppenheimer R.— Ann. d. Phys., 1927, v. 84, p. 457.
5. Spectroscopic Data relative to Diatomic molecules: International Tables of Selected Constants./Ed. by B. Rosen.— Oxford; New York; Toronto; Sydney; Braunschweig: Pergamon Press, 1970.
6. Huber K. P., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of Diatomic Molecules.— N. Y.: Van Nostrand; Reinhold; 1979.
7. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике.— М.: Атомиздат, 1980.
8. Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules.— Princeton: Van Nostrand, 1950.
9. Hougen J. T. The Calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules: NBS Monogr., 1970.
10. Whiting E. E., Schadee A., Tatum J. et al.— J. Mol. Spectrosc., 1980, v. 80, p. 249.
11. McCallum J. C.— J. Quantit. Spectrosc. and Radiat. Transfer, 1979, v. 21, p. 563.
12. Языкова С. М., Бутырская Е. В.— J. Phys. Ser. B, 1980, v. 13, p. 3361.
13. Ennen G., Fiedler B., Ottinger C.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 59.
14. Azumi T., Matsuzaki K.—Photochem. and Photobiol., 1977, v. 25, p. 315.
15. Кузьменко Н. Е., Кузнецова Л. А., Матвеев В. К.— Опт. и спектр., 1982, т. 53, с. 235.
16. Imhof R. E., Read F. H.— Rept. Prog. Phys., 1977, v. 40, p. 1.
17. Eрман P.— In: Specialists Periodic Reports Molecular Spectroscopy.— Lnd.: The Chemical Society, 1979, V. 6, ch. 5, p. 174.
18. Hartmann G., Johnson P. C.— J. Phys. Ser. B, 1978, v. 11, p. 1597.
19. Lorenzo R., Campos J.— J. Mol. Spectrosc., 1982, v. 92, p. 85.
20. Macpherson M. T., Barrow F. W.— Ann. Rept. Prog. Chem., 1979, v. 76, p. 51.
21. Franck J.— Trans. Farad. Soc., 1925, v. 21, p. 536.
22. Condon E. U.— Phys. Rev., 1926, v. 28; p. 1182; 1928, v. 32, p. 858.
23. Chakraborty B., Pan Y. H.— Appl. Spectrosc. Rev., 1973, v. 7, p. 283.
24. Радциг А. А.— В кн. Химия плазмы/Под ред. Б. М. Смирнова.— М.: Атомиз-дат, 1975.— Вып. 2, с. 3.
25. Мнацаканян А. Х.— ТВТ, 1968, т. 6, с. 236.
26. Мнацаканян А. Х.— Опт. и спектр., 1971, т. 30, с. 1015.
27. Девдариани А. З., Лазеева Г. С., Липманов Б. Э. и др.— Ibid., 1977, т. 42, с. 624.
28. Касьянов В. А., Старостин А. Н.— Физ. плазмы, 1978, т. 4, с. 120.
29. Hutchisson E.— Phys. Rev., 1930, v. 30, p. 410.
30. Manneback C.— Physica, 1951, v. 17, p. 1001.
31. Wagner M.— Zs. Naturforsch., 1959, Bd. 14a, S. 81.
32. Lin C. S.— Can. J. Phys., 1975, v. 53, p. 310.
33. Nicholls R. W.— J. Quantit. Spectrosc. and Radiat. Transfer, 1973, v. 13, p. 1059.
34. Nicholls R. W.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 6980.
35. Bates D. R.— Mon. Not. Roy. Astron. Soc., 1952, v. 112, p. 614.
36. Ruamps J.— Ann. de Phys., 1959, t. 4, p. 1111.
37. Walvescar A. P., Rama M. A.— Ind. J. Pure and Appl. Phys., 1981, v. 19, p. 586.
38. Ортенберг Ф. С., Антропов Е. Т.— УФН, 1966, т. 90, с. 237.
39. Terasaka T., Matsushita T.— Chem. Phys. Lett., 1981, v. 80, p. 306.
40. Waldenström S., Razi Naqvi K.— Chem. Phys. Lett., 1982, v. 85, p. 581.
41. Cooley J. W.— Math. Comp., 1961, v. 15, p. 363.
42. Гагарин С. Г.— Ж. структ. химии, 1975, т. 16, с. 906.
43. Кузнецова Л. А., Кузьменко Н. Е., Кузяков Ю. Я. и др.— В кн.: Спектры и строение молекул.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980.—С. 147.

44. Блинкова В. Г., Попова Т. Н.— *Опт. и спектр.*, 1976, т. 41, с. 25.
45. Patch R. W.— *J. Chem. Phys.*, 1964, v. 41, p. 1881.
46. Ghoshal Swadesh Kumar, Sengupta Sankar— *J. Quantit. Spectrosc. and Radiat. Transfer*, 1982, v. 27, p. 107.
47. Wald S. S., Lu P.— *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 61, p. 4680.
48. Bell K. L.— *J. Phys., Ser. B*, 1970, v. 3, p. 1426.
49. Сазонов И. Е., Жирнов Н. И.— *Опт. и спектр.* 1972, т. 33, с. 63.
50. Шадрин О. П., Жирнов Н. И.— *Ibid.*, 1975, т. 38, с. 648.
51. Huffaker J. N.— *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 70, p. 2720.
52. Kobeissi H., Dagher M., Alameddine M. A.— *Intern. J. Quantum Chem.*, 1981, v. 20, p. 633.
53. Telle H., Telle U.— *J. Mol. Spectrosc.*, 1981, v. 85, p. 248.
54. Mirajkar S. M.— *Ind. J. Phys.*, 1974, v. 48, p. 1057.
55. Mohammad N. S.— *Intern. J. Quantum Chem.*, 1980, v. 17, p. 943.
56. Krüger H.— *Theor. Chim. Acta*, 1980, v. 57, p. 145.
57. Величко Т. И., Тютерев В. Г. Расчет спектральных параметров двухатомных молекул при задании потенциала в форма Огильве— Типпинга. Ред. ж. «Изв. вузов». Сер. «Физика» (Томск), 1982, 52 с.— Рукопись деп. в ВИНТИ 1 февр. 1982 г., № 432-82 Деп.
58. Engelke R.— *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 68, p. 3514.
59. Ogilvie J. F.— *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 1981, v. 378, p. 287.
60. Green S., Hornstein S., Bender C. F.— *Astrophys. J.*, 1973, v. 179, p. 671.
61. Sink M. L., Bandrauk A. D.— *Can. J. Phys.*, 1979, v. 57, p. 1178.
62. Kusunoki I., Sakai S., Kato S. et al.— *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 72, p. 6813.
63. Almlöf J., Nemukhin A. V., Heilberg A.— *Intern. J. Quantum Chem.*, 1981, v. 20, p. 655.
64. Рамбиди Н. Г., Степанов Н. Ф., Дементьев А. И. Квантовомеханические расчеты двухатомных молекул.— В кн. *Строение молекул и химическая связь*. М., ВИНТИ АН СССР, 1979.— (Итоги науки и техники. Т. 7).
65. Halmann M., Laulicht I., Steinfeld J. T.— *J. Mol. Spectrosc.* 1966, v. 21, p. 328.
66. Бургим Е. Д., Макренко С. Н.— *Ж. прикл. спектр.*, 1981, т. 35, с. 746.
67. Zare R. N.— *J. Chem. Phys.*, 1964, v. 40, p. 1934.
68. Tellinghuisen J.— *J. Quantit. Spectrosc. and Radiat. Transfer*, 1978, v. 19, p. 149.
69. Jarman W. R.— *Ibid.*, 1971, v. 11, p. 421.
70. Sharma A.— *Ibid.*, 1967, v. 7, p. 289.
71. Докторов Е. В., Малкин И. А., Манько В. И.— *Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР)*, 1974, № 12, с. 12.
72. Докторов Е. В., Malkin I. A., Man'ko V. I.— *J. Quantit. Spectrosc. and Radiat. Transfer*, 1976, v. 16, p. 1021.
73. Докторов Е. В., Малкин И. А., Манько В. И.— В кн. *Квантование, гравитация и групповые методы в физике*. М.: Наука, 1982.— (Труды ФИАН СССР. Т. 152).
74. Бутырская Е. В., Языкова С. М.— *Ж. прикл. спектр.*, 1980, т. 33, с. 356.
75. Barwell M. G., Le Roy R. J., Rajunen P. et al.— *J. Chem. Phys.* 1979, v. 71, p. 2618.
76. Chan C. K., Lu P.— *Ibid.*, 1981, v. 74, p. 3625.
77. Huffaker J. N.— *Ibid.*, 1976, v. 64, p. 3175.
78. Huffaker J. N.— *Ibid.*, 1976, v. 64, p. 4564.
79. Dwivedi P. H., Huffaker J. N.— *Ibid.*, 1977, v. 66, p. 1726.
80. Huffaker J. N., Dwivedi P. H.— *Ibid.*, 1978, v. 68, p. 1303.
81. Huffaker J. N.— *Ibid.*, 1980, v. 72, p. 2601.
82. Huffaker J. N.— *Ibid.*, 1981, v. 74, p. 1217.
83. Dwivedi P. H., Lin C. S.— *Ibid.*, 1978, v. 69, p. 3987.
84. Bell R. A., Dwivedi P. H., Branch D., Huffaker J. N.— *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, 1979, v. 41, p. 593.
85. Dwivedi P. H., Branch D., Huffaker J. N., Bell R. A.— *Ibid.*, 1978, v. 36, p. 573.
86. Balfour W. J., Whitlock R. F.— *Can. J. Phys.*, 1972, v. 50, p. 1648.
87. Coxon J. A.— *J. Mol. Spectrosc.*, 1980, v. 82, p. 264.
88. Pekeris C. L.— *Phys. Rev.*, 1934, v. 45, p. 98.
89. Learner R. C. M.— *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 1962, v. 269, p. 311.
90. Bell R. A., Branch D., Upson W. L.— *J. Quantit. Spectrosc. and Radiat. Transfer*, 1976, v. 16, p. 177.

91. Shumaker J. B.— Ibid., 1969, v. 9, p. 153.
92. Chang T. Y., Karplus M.— J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 783.
93. Chakraborty B., Pan Y. K., Chang T. Y.— Ibid., 1971, v. 55, p. 5147.
94. Suarez C. B., Maranon J.— Spectrosc. Lett., 1977, v. 10, p. 865.
95. Цымбалл В. В. Таблицы факторов Франка — Кондона с учетом колебательно-вращательного взаимодействия для астрофизически важных молекул.— Одесса: Астрон. обс. Одесского ун-та, 1976,— 48 с.— Рукопись депонирована в ВИНТИ, № 246-77, 1977.
96. Callas J. A. C., Francke R. E., Crieeneisen H. P. et al.— Astrophys. J., 1979, v. 229, p. 851.
97. Wentink T., Spindler R. J.— J. Quantit. Spectrosc. and Radiat. Transfer, 1973, v. 13, p. 595.
98. Barrow F. W., Clark T. C., Coxon J. A.— J. Mol. Spectrosc., 1974, v. 51, p. 428.
99. Gerstenkorn S., Luc P., Sinzelle J.— J. de Phys., 1980, t. 41, p. 1419.
100. Scheingraber H., Vidal C. R.— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 3694.
101. Woerdman J. P.— Chem. Phys. Lett., 1978, v. 53, p. 919.
102. Иванов Е. Е.— Ж. прикл. спектр., 1982, т. 36, с. 326.
103. James T. C.— J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 1770.
104. Каменщиков В. А., Пластинин Ю. А., Николаев В. М., Новицкий Л. А. Радиационные свойства газов при высоких температурах.— М.: Машиностроение, 1971.— С. 82.
105. Kobeissi H., Dagher M.— Mol. Phys., 1981, v. 44, p. 1419.
106. Kobylansky A. I.— Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 1978, v. 45, p. 363.
107. James T. C.— J. Chem. Phys., 1961, v. 35, p. 767.
108. Murthy N. S., Gowda L. S.— J. Phys. Ser. B, 1977, v. 10, p. 491.
109. Tripathi R., Rai S. B.— Ind. J. Pure and Appl. Phys., 1980, v. 18, p. 372.
110. Reddi R. R., Rao P. S., Rao T. V. R.— J. Quantit. Spectrosc. and Radiat. Transfer, 1982, v. 27, p. 103.
111. Кузьменко Н. Е.— Хим. физика, 1983, № 1, с. 3.
112. Solomon P. M., Klempner W.— Astrophys. J., 1972, v. 178, p. 389.
113. Hsu D. K., Smith W. H.— Spectrosc. Lett., 1977, v. 10, p. 181.
114. Nicholls R. W.— Astrophys. J. Suppl. Ser., 1981, v. 47, № 3.
115. Green S.— Ann. Rev. Phys. Chem., 1981, v. 32, p. 103, 279.
116. Townes C. H.— Observatory, 1977, v. 97, p. 52; перевод: УФН, 1979, т. 127, с. 479.
117. Варшалович Д. А., Херсонский В. К.— Природа, 1980, № 12, с. 44.
118. Dulick M., Bernath P. F., Field R. W.— Can. J. Phys., 1980, v. 58, p. 703.
119. Bernath P. F., Field R. W.— J. Mol. Spectrosc., 1981, v. 88, p. 175.
120. Gerber G., Kusch G.— Chem. Phys., 1981, v. 60, p. 119.
121. Lagerqvist A., Renhorn I.— J. Mol. Spectrosc., 1981, v. 87, p. 300.
122. Gerstenkorn S., Luc P., Verges J.— J. Phys. Ser. B, 1981, v. 14, p. L193.
123. Berwanger P., Viswanathan K. S., Tellinghuisen J.— J. Mol. Spectrosc., 1982, v. 91, p. 275.
124. Viswanathan K. S., Sur A., Tellinghuisen J.— Ibid., 1981, v. 86, p. 393.
125. Field R. W., Jones C. R., Broida H. P.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 4377.
126. Pruett J. G., Zare R. N.— Ibid., 1975, v. 62, p. 2050.
127. Clyne M. A. A., Heaven M. C.— Farad. Disc. Chem. Soc., 1981, № 71, p. 213.
128. Hamilton C. E., Lesiecki M. L., Ammandola L. J. et al.— J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 189.
129. Vigue K., Broyer M., Lehmann J. C.— J. de Phys., 1981, t. 42, p. 937, 949, 961.
130. Данилов А. Д., Власов М. Н. Фотохимия ионизованных и возбужденных частиц в нижней атмосфере.— Л.: Гидрометеоиздат, 1973.
131. Witt G., Dye J. E., Wilhelm N.— J. Atmos. and Terr. Phys., 1976, v. 38, p. 223.
132. Longmire M. S., Bartoe J. D. F., Brown C. M. et al.— J. Geophys. Res., 1979, v. 84, p. 1227.
133. Окабе Х. Фотохимия малых молекул.— М.: Мир, 1981.
134. Гордиев Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин А. Л. Кинетические процессы в газах и молекулярных лазерах.— М.: Наука, 1980.

135. Эксимерные лазеры/Под ред. Ч. Роудза.— М.: Мир, 1981.
136. Башкин А. С., Игошин В. И., Ораевский А. Н., Щеглов В. А. Химические лазеры.— М.: Наука, 1982.
137. Михеев А. Д.— Квант. электрон., 1978, т. 5, с. 118.
138. Лакоба И. С., Яковленко С. И.— Ibid., 1980, т. 7, с. 877.
139. Кочелав В. А., Измайлов И. А.— Укр. физ. ж., 1981, т. 26, с. 881.
140. Bradburn G. R., Armstrong R. A., Davis S. J.— Optical Eng., 1980, v. 19, p. 66.
141. Dittrich K.— Progr. Analyt. Atom. Spectrosc., 1980, v. 3, p. 209.
142. Елецкий А. В., Палкина Л. А., Смирнов Б. М. Явления переноса в слабоионизованной плазме.— М.: Атомиздат, 1975.
143. Полак Л. С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение.— М.: Наука, 1979.
144. Polak L. S., Slovetsky D. I.— Intern. J. Radiat. Phys. and Chem., 1976, v. 8, p. 257.
145. Словецкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме.— М.: Наука, 1980.
146. Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы.— М.: Наука, 1982.— Гл. VI.
147. Hunt P. M., Child M. S.— Chem. Phys. Lett., 1978, v. 58, p. 202.
148. Römel't J., Runau R.— Theor. Chim. Acta, 1980, v. 54, p. 171.
149. Nicholls R. W.— Chem. Phys. Lett., 1981, v. 79, p. 317.
150. Макшанцев Б. И.— Опт. и спектр., 1973, т. 34, с. 872.
151. Медведев Э. С.— Хим. физика, 1982, № 1, с. 32.
152. Медведев Э. С.— Ibid., № 2, с. 188.
153. Малкин И. А., Манько В. И. Динамические симметрии и когерентные состояния квантовых систем.— М.: Наука, 1979.— Гл. VII.
154. Doktorov E. V., Malkin I. A., Man'ko V. I.— J. Mol. Spectrosc., 1977, v. 64, p. 302.
155. Баранов В. И., Грибов Л. А. Алгоритмы и программы вычисления колебательной структуры в электронно-колебательных спектрах.— М., 1978.— 151 с.— Рукопись деп. в ВИНТИ 24 июля 1978 г. № 2521-78 Деп.
156. Баранов В. И., Грибов Л. А.— Опт. и спектр., 1979, т. 47, с. 91.
157. Приютов М. В.— Ibid., 1981, т. 51, с. 90.
158. Huffaker J. N., Tran L. B.— J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 3838.
159. Elsum I. R., Gordon R. G.— Ibid., p. 5452.