

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Свойства димеров

Б.М. Смирнов, А.С. Яценко

Представлена и проанализирована современная информация по спектроскопическим параметрам димеров — двухатомных молекул одного элемента, а также их ионов. Рассмотрены методы получения этой информации.

PACS numbers: 33.15.-e, 33.20.-t

Содержание

1. Введение (225).
 2. Квантовые числа и параметры димеров (225).
 3. Параметры двухатомных молекул (227).
 4. Димеры в основном состоянии (228).
 5. Спектроскопия молекул (231).
 6. Исследование ионов димеров (235).
 7. Заключение (243).
- Список литературы (243).

1. Введение

В практике каждого ученого определенное место занимает сбор и анализ информации по свойствам конкретных физических систем, параметров взаимодействия в них, а также данных относительно переходов между их состояниями. В случае газовых или плазменных систем эта информация относится к параметрам атомов, молекул, ионов и характеристикам переходов между их состояниями. Данный обзор посвящен одной из таких систем — димерам, т.е. двухатомным молекулам, состоящим из атомов одного элемента, а также ионам димеров. Отметим, что для специалиста представляет интерес не только значение определенного параметра, но также точность этой величины и надежность ее получения. Для понимания этого необходимо проанализировать метод получения соответствующей информации. Это является одной из целей данного обзора.

При анализе спектроскопических параметров двухатомных молекул следует подчеркнуть важную роль классической книги Хьюбера и Герцберга [1]. В ней подведена черта под предыдущей стадией накопления информации по этой проблеме и выработан простой

метод представления этой информации. Содержание этой книги, будучи дополненным новыми данными, в той или иной степени вошло в разные справочники и обзоры по параметрам молекул. В частности в [2, 3] собрана и проанализирована информация по параметрам димеров, которая в последнее десятилетие сильно обновилась. В данном обзоре мы рассматриваем эту информацию под другим углом зрения, считая важным аспектом ее точность и надежность. Поэтому, с одной стороны, мы сосредоточили внимание на методах получения этой информации, что позволяет оценить современные возможности в конкретных случаях, и с другой стороны, выделяя основные параметры и системы, попытались получить более однородную и надежную информацию.

2. Квантовые числа и параметры димеров

Рассмотрим сначала поведение электронных термов димеров и квантовые числа, которые их описывают. Квантовые числа молекулярных термов димеров зависят от характера сложения моментов электронов в полный момент системы. Этот характер определяется тремя типами взаимодействия в молекуле: V_e — между орбитальным моментом и осью, V_m — между орбитальным моментом и спином, V_r — между электронами и вращением молекулы. В зависимости от соотношения между потенциалами этих взаимодействий осуществляется определенный способ выделения собственных состояний молекулы [4]. Перечисляя различные возможные соотношения между указанными взаимодействиями, можно выделить разные так называемые типы связей по Гунду, так что каждому случаю соответствует определенный набор квантовых чисел молекулы. Действуя в рамках этой классической схемы [4–6], мы будем считать взаимодействие электронов с вращательным движением молекулы относительно слабым, что отвечает не сильно возбужденным молекулам. Тогда случай $V_e \gg V_m$ соответствует типу связи а по Гунду, а случай $V_e \ll V_m$ — типу связи с по Гунду.

Для типа связи а по Гунду квантовыми числами молекулы являются проекция орбитального момента электронов на ось молекулы, а также полный спин

Б.М.Смирнов. Институт высоких температур РАН,
127412 Москва, ул. Ижорская 13/19, Россия
Тел./Факс (095) 190-42-44. E-mail: post@ufn.msk.su

А.С. Яценко. Институт автоматики и электрометрии Сибирского
отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия
Тел. (383) 239-93-56

Статья поступила 27 июля 1995 г.

молекулы. Проекция орбитального момента обозначается греческими буквами Σ , Π , Δ , Φ , Γ для проекций орбитального момента 0, 1, 2, 3 и 4 соответственно. Для типа связи с по Гунду вместо этих двух квантовых чисел имеется одно квантовое число — проекция полного момента на ось молекулы, которое обозначается цифрой. Если проекция соответствующего момента на ось молекулы равна нулю, имеется еще одна симметрия при отражении относительно плоскости, проходящей через ось молекулы. Если волновая функция молекулы сохраняет свой знак при таком отражении, данное состояние отмечается знаком "+", если она меняет знак, состояние молекулы характеризуется знаком "-". Отметим, что указанные квантовые числа относятся к любой двухатомной молекуле.

Димер как двухатомная молекула, состоящая из одинаковых атомов, обладает дополнительной симметрией, поскольку существует дополнительная плоскость симметрии, перпендикулярная оси молекулы и делящая ее пополам. При этом потенциал взаимодействия электронов сохраняется при отражении электронов относительно указанной плоскости. Если волновая функция сохраняет знак при отражении электронов относительно этой плоскости, состояние молекулы является четным; если волновая функция электронов молекулы меняет знак при отражении электронов относительно плоскости симметрии, то состояние молекулы называется нечетным. Поскольку потенциал взаимодействия электронов сохраняется и при инверсии электронов относительно центра линии, соединяющей ядра, четность состояния удобно связывать именно с операцией инверсии электронов. Тогда, если соответствующая данному состоянию волновая функция электронов сохраняет знак при инверсии электронов, состояние димера является четным и отмечается буквой g; если волновая функция электронов молекулы меняет знак при инверсии электронов, соответствующее состояние димера является нечетным и обозначается буквой u. Этого определения четности состояния мы будем придерживаться далее.

Имеется определенная корреляция между состояниями атомов, из которых составлена молекула, и квантовыми числами молекулы. Например, в случае связи а по Гунду атом характеризуется определенным орбитальным моментом и полным спином, а взаимодействие в атоме приводит к расщеплению энергии состояния атома в зависимости от полного момента электронов. При взаимодействии двух атомов с одинаковым орбитальным моментом и спином эти состояния смешиваются, и если взаимодействие между электронами разных атомов значительно превышает тонкое расщепление энергии в атоме, то квантовыми числами взаимодействующих атомов становится полный спин электронов и проекция орбитального момента электронов на ось молекулы. При этом взаимодействие между атомами не меняет полного числа состояний системы, однако число электронных термов, т.е. число состояний с разной энергией может быть различным в этих случаях. Строя волновые функции электронов молекулы с использованием атомных волновых функций в случае слабо взаимодействующих атомов, можно проследить характер электронных термов молекулы, их симметрию и число. В частности, в табл. 1, 2 перечислены электронные термы молекулы, составленной из одинаковых атомов, для рассматриваемых типов связи по Гунду [7, 8].

Таблица 1. Корреляция квантовых чисел двух одинаковых атомов и образуемого ими димера в случае а-связи по Гунду [7, 8]. В скобках указано число возможных электронных термов данной симметрии, если оно не равно единице

Состояние атомов	Состояние димера
$1S$	$1\Sigma_g^+$
$2S$	$1\Sigma_g^+, 3\Sigma_u^+$
$3S$	$1\Sigma_g^+, 3\Sigma_u^+, 5\Sigma_g^+$
$4S$	$1\Sigma_g^+, 3\Sigma_u^+, 5\Sigma_g^+, 7\Sigma_u^+$
$1P$	$1\Sigma_g^+(2), 1\Sigma_u^-, 1\Pi_g, 1\Pi_u, 1\Delta_g$
$2P$	$1\Sigma_g^+(2), 1\Sigma_u^-, 1\Pi_g, 1\Pi_u, 1\Delta_g, 3\Sigma_g^+(2), 3\Sigma_g^-, 3\Pi_g, 3\Pi_u, 3\Delta_u$
$3P$	$1\Sigma_g^+(2), 1\Sigma_u^-, 1\Pi_g, 1\Pi_u, 1\Delta_g, 3\Sigma_g^+(2), 3\Sigma_g^-, 3\Pi_g, 3\Pi_u, 3\Delta_u, 5\Sigma_g^+(2), 5\Sigma_u^-, 5\Pi_g, 5\Pi_u, 5\Delta_g$
$4P$	$1\Sigma_g^+(2), 1\Sigma_u^-, 1\Pi_g, 1\Pi_u, 1\Delta_g, 3\Sigma_g^+(2), 3\Sigma_g^-, 3\Pi_g, 3\Pi_u, 3\Delta_u, 5\Sigma_g^+(2), 5\Sigma_u^-, 5\Pi_g, 5\Pi_u, 5\Delta_g, 7\Sigma_g^+(2), 7\Sigma_g^-, 7\Pi_g, 7\Pi_u, 7\Delta_u$
$1D$	$1\Sigma_g^+(3), 1\Sigma_u^-(2), 1\Pi_g(2), 1\Pi_u(2), 1\Delta_g(2), 1\Delta_u, 1\Phi_g, 1\Phi_u, 1\Gamma_g$
$2D$	$1\Sigma_g^+(3), 1\Sigma_u^-(2), 1\Pi_g(2), 1\Pi_u(2), 1\Delta_g(2), 1\Delta_u, 1\Phi_g, 1\Phi_u, 1\Gamma_g, 3\Sigma_g^+(3), 3\Sigma_g^-(2), 3\Pi_u(2), 3\Pi_g(2), 3\Delta_g, 3\Delta_u(2), 3\Phi_g, 3\Phi_u, 3\Gamma_u$
$3D$	$1\Sigma_g^+(3), 1\Sigma_u^-(2), 1\Pi_g(2), 1\Pi_u(2), 1\Delta_g(2), 1\Delta_u, 1\Phi_g, 1\Phi_u, 1\Gamma_g, 3\Sigma_g^+(3), 3\Sigma_g^-(2), 3\Pi_u(2), 3\Pi_g(2), 3\Delta_g, 3\Delta_u(2), 3\Phi_g, 3\Phi_u, 3\Gamma_u, 5\Sigma_g^+(3), 5\Sigma_g^-(2), 5\Pi_g(2), 5\Pi_u(2), 5\Delta_g(2), 5\Delta_u, 5\Phi_g, 5\Phi_u, 5\Gamma_u$

Таблица 2. Корреляция квантовых чисел двух одинаковых атомов и образуемого ими димера в случае с-связи по Гунду [7, 8]. В скобках указано число возможных электронных термов данной симметрии, если оно не равно единице

Состояние атомов	Состояние димера
$J = 0$	0_g^+
$J = 1/2$	$1_u, 0_g^+, 0_u^-$
$J = 1$	$2_g, 1_u, 1_g, 0_g^+(2), 0_u^-$
$J = 3/2$	$3_u, 2_u, 2_g, 1_u(2), 1_g, 0_g^+(2), 0_u^-(2)$
$J = 2$	$4_g, 3_u, 3_g, 2_uz, 2_g(2), 1_u(2), 1_g(2), 0_g^+(3), 0_u^-(2)$

Проследим за характером образования связи в молекуле при слабом взаимодействии атомов с других позиций. Если атомы взаимодействуют слабо, т.е. расстояние между ними достаточно велико, можно разделить потенциал взаимодействия атомов на две части — дальнедействующую и обменную [9]. Дальнедействующее является взаимодействием электрических моментов атомов, наведенных в результате их взаимодействия. Это взаимодействие убывает по степенному закону с ростом расстояния между атомами и обычно отвечает притяжению. Обменное взаимодействие атомов определяется перекрытием орбит электронов, относящихся к разным атомам, и поэтому экспоненциально убывает с удалением атомов. Именно эта часть взаимодействия ответственна за образование химической связи между атомами. Знак обменного взаимодействия зависит от симметрии состояния. Например, в случае взаимодействия двух атомов водорода или других атомов с нулевым орбитальным моментом и спином 1/2 имеются два состояния молекулы — четное и нечетное. В четном состоянии, симметрия которого $1\Sigma_g^+$ для типа связи а по Гунду или 0_g^+ для типа связи с по Гунду, обменное взаимодействие отвечает притяжению. В нечетном состоянии с симметрией $3\Sigma_u^+$ для типа связи а по Гунду

или $1_u, 0_u^-$ для типа связи с по Гунду обменное взаимодействие отвечает отгалкиванию. Тем самым, связанное состояние молекулы имеется только для одного из электронных термов. Грубо можно считать, что половина электронных термов молекулы характеризуется связанным состоянием молекулы. Именно эти состояния и являются предметом нашего анализа.

Отметим, что представленное описание молекулы, которым мы будем далее пользоваться, было разработано на заре создания квантовой атомной и молекулярной физики в двадцатых-тридцатых годах. На этих представлениях основаны и все методы анализа параметров молекул.

3. Параметры двухатомных молекул

За долгие годы исследования молекул сложились не только определенные представления о свойствах молекул, но и общепризнанные обозначения для их параметров, а также единицы, в которых выражаются значения этих параметров. Естественно, мы будем полностью придерживаться этой схемы. При этом используем тот факт, что в первом приближении электронную, колебательную и вращательную подсистемы молекулы можно считать независимыми, а их взаимодействие следует учитывать как поправку. В связи с этим будем характеризовать состояние молекулы симметрией ее электронного терма, колебательным квантовым числом v и вращательным моментом J , где v и J — целые числа. Соответственно, энергия возбуждения молекулы представляется в виде

$$E = T_e + G(v) + F_v(J), \quad (1)$$

где T_e — электронная энергия возбуждения терма, $G(v)$ — колебательная энергия молекулы, $F_v(J)$ — вращательная энергия молекулы. Эта формула является определенным приближением в разложении энергии молекулы по слабому взаимодействию между электронной, колебательной и вращательной подсистемами. Это приближение определяется параметрами молекулы, значения которых будут далее представлены. Именно, мы считаем, что энергия возбуждения данного электронного терма T_e не зависит ни от колебательного, ни от вращательного квантового числа. Колебательная энергия $G(v)$ не зависит от вращательного возбуждения и представляется в виде

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (2)$$

где ω_e является энергией гармонического осциллятора, $\omega_e x_e$ — параметр ангармоничности осциллятора. Естественно, эти параметры определяются свойствами того электронного терма, к которому они относятся. Вращательная энергия молекулы имеет вид

$$F_v(J) = B_v J(J+1), \quad B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right). \quad (3)$$

Здесь B_v — вращательная постоянная молекулы, а параметр α_e характеризует ее зависимость от колебательного возбуждения молекулы. Вращательная постоянная выражается через момент инерции молекулы-ротатора

посредством формулы [4] $B = \hbar^2 / (2\mu r^2)$, где \hbar — постоянная Планка, μ — приведенная масса ядер, r — равновесное расстояние между ядрами в молекуле. В случае отсутствия колебательного и вращательного возбуждения это расстояние обозначается r_e .

Использованное разложение для энергии возбуждения молекулы отвечает тем параметрам молекул, которые далее приводятся. В соответствии со спектроскопическим способом получения введенных параметров $T_e, \omega_e, \omega_e x_e, B_e, \alpha_e$ все они традиционно выражаются в см^{-1} . Иногда вводятся дополнительные параметры молекулы, учитывающие, например, зависимость вращательной постоянной от вращательного возбуждения, а также следующие поправки на ангармонизм колебаний. Далее мы ограничимся только введенными параметрами и будем придерживаться указанной выше схемы. Отметим полезное соотношение между вращательной постоянной и равновесным расстоянием в молекуле:

$$B = \frac{16,858}{\mu r^2}, \quad (4)$$

где приведенная масса ядер μ выражена в единицах атомных масс, а расстояние между ядрами r — в ангстремах. Обратное соотношение между этими величинами имеет вид

$$r = \frac{4,1058}{\sqrt{\mu B}}. \quad (5)$$

Согласно структуре формулы (2), расстояние между соседними колебательными уровнями энергии молекулы

$$\Delta G \left(v + \frac{1}{2} \right) = G(v+1) - G(v) = \omega_e - 2\omega_e x_e (v+1)$$

уменьшается по мере возбуждения молекулы, поскольку потенциальная энергия для реальной молекулы оказывается тем шире по сравнению с потенциальной энергией соответствующего гармонического осциллятора, чем выше возбуждение. В конечном итоге величина $\Delta G(v+1/2)$ обращается в нуль, что соответствует порогу диссоциации молекулы. При этом в рамках формулы (2) с точностью до первого члена разложения по малому параметру $\omega_e x_e / \omega_e$ энергия диссоциации молекулы равна

$$D_0 = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}. \quad (6)$$

Однако формула (6) является грубой, поскольку разложение (2) справедливо при небольших возбуждениях, где вклад ангармонизма мал. Поэтому для определения энергии диссоциации молекулы лучше использовать реальные значения расстояний между соседними колебательными уровнями молекулы. Это нашло отражение в простом и удобном методе Берджа–Шпонера (Birge–Sponer) [10], где предлагается дать графическое представление величины $\Delta G(v+1/2)$ как функции от колебательного квантового числа v . Аппроксимация этой зависимости в область значений v , где эта функция обращается в нуль, позволяет определить число колебательных уровней молекулы в данном состоянии, а площадь фигуры, ограниченной этой кривой, дает энер-

гию диссоциации молекулы. На рис. 1 продемонстрирован этот метод для случая молекулы водорода [11]. Метод Берджа–Шпонера получил широкое распространение для нахождения энергий диссоциации молекул путем обработки спектроскопических данных. Заметим, что наряду с энергией диссоциации молекулы из нижнего колебательного состояния D_0 нередко употребляется величина $D_e = D_0 + \hbar\omega_e/2$, которая представляет собой разность энергий от дна потенциальной ямы до границы диссоциации. Последняя величина является характеристикой электронного терма молекулы.

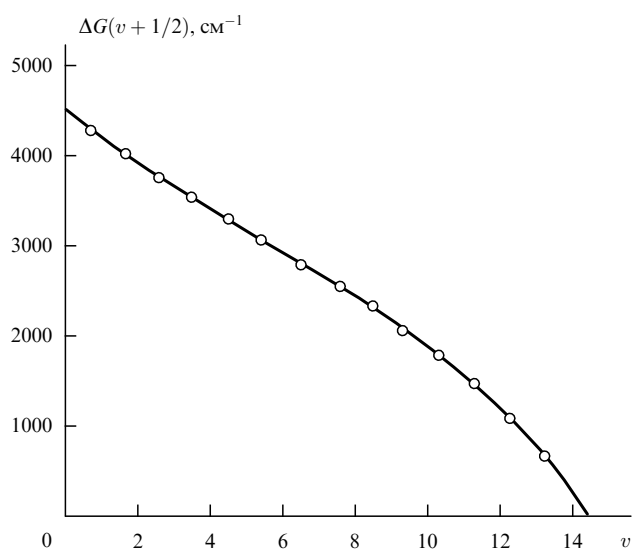


Рис. 1. Зависимость разности энергий между соседними колебательными уровнями молекулы водорода от номера колебательного квантового числа v [11]. Площадь фигуры, ограниченной полученной кривой, согласно методу Берджа–Шпонера представляет собой энергию диссоциации молекулы водорода

4. Димеры в основном состоянии

При описании систем связанных атомов одинакового сорта в первую очередь представляет интерес информация об их димерах, находящихся в основном состоянии. Такая информация представлена в табл. 3, где даны главные параметры димеров, находящихся в основном

состоянии. Точность результатов и методы их получения различны в зависимости от сорта димеров, так что для анализа полученной информации удобно разбить молекулы димеров на группы. К первой группе отнесем молекулы димеров, которые при нормальных условиях существуют в газовой фазе в форме димеров, как, например, молекулы H_2 , N_2 , O_2 , или эффективно образуются при близких условиях, как молекулы галогенов Cl_2 , F_2 и т.д. В этом случае в газовой или паровой фазе двухатомные молекулы соответствующего элемента составляют основную или заметную часть вещества, что создает удобные условия для их исследования. Для этой цели в первую очередь используются спектроскопические методы, и дополнительную информацию, относящуюся, например, к энергии диссоциации молекул, можно получить на основе термохимических методов. Методы анализа молекул данной группы существуют длительное время, так что они достаточно хорошо отработаны. Сами данные табл. 3 для этой группы элементов были получены давно, и их ревизия связана с улучшением точности, которая для элементов этой группы достаточно высока. Поэтому в рамках точности, с которой мы относимся к димерам других элементов, наши данные принципиально не отличаются от данных работы [1].

Во вторую группу мы включим двухатомные молекулы инертных газов, а также димеры Mg_2 , Ca_2 , Hg_2 и других элементов, состоящие из атомов с замкнутой электронной оболочкой. В этом случае обменное взаимодействие атомов соответствует их отталкиванию, и связь в молекуле поддерживается за счет слабого дальнего взаимодействия. Поэтому такие молекулы неэффективно образуются в газе и паре, тогда как газ, состоящий из атомов этих элементов, легко доступен для исследования. Информация о потенциалах взаимодействия двух атомов следует из измерения вириальных коэффициентов, критических параметров газа или пара, давления насыщенных паров и других свойств газа, на которые влияет взаимодействие между атомами. Для систем инертных газов слабое взаимодействие между атомами проявляется в свойствах конденсированной фазы, так что информация о взаимодействии атомов следует из параметров кристаллической и жидкой фаз, а также из параметров перехода между этими фазами. Совокупность указанных данных позволяет построить кривые потенциалов взаимодействия одинаковых ато-

Таблица 3. Параметры молекул димеров в основном состоянии. (Приведенная масса ядер μ учитывает изотопный состав элемента в природе и выражается в единицах атомных масс ($1,66056 \times 10^{-24}$ г))

Димер	Терм	μ	ω_e, cm^{-1}	$\omega_e x_e, \text{cm}^{-1}$	$r_e, \text{Å}$	B_e, cm^{-1}	$\alpha_e, 10^{-3} \text{cm}^{-1}$	D, эВ	Литература
Ag_2	$X^1\Sigma_g^+$	53,934	135,8	0,50	2,53	0,049	0,195	1,67	[16, 23–26, 229, 244]
Al_2	$X^3\Pi_u$	13,491	284,2	2,02	2,47	0,205	0,8	0,46	[27–29, 235]
Ar_2	$X^1\Sigma_g^+$	19,974	30,68	2,42	3,76	0,0596	3,64	0,012	[22, 30–34]
As_2	$X^1\Sigma_g^+$	37,461	429,6	1,12	2,103	0,102	0,333	3,96	[35, 36, 240, 242]
Au_2	$X^1\Sigma_g^+$	98,483	190,9	0,42	2,47	0,028	0,066	2,31	[26, 37–39, 229]
B_2	$X^3\Sigma_g^-$	5,405	1059	15,66	1,60	1,216	14,0	2,8	[40–42]
Ba_2	$X^1\Sigma_g^+$	68,665	84,1	0,16	4,6	0,009	0,084	—	[43, 44]
Be_2	$X^1\Sigma_g^+$	4,5061	275,8	12,5	2,45	0,615	81	0,098	[45–47]
Bi_2	$X^1\Sigma_g^+$	104,49	173,1	0,376	2,66	0,023	0,053	2,08	[48–50, 190, 241]
Br_2	$X^1\Sigma_g^+$	39,952	325	1,08	2,28	0,082	0,318	2,05	[51–59, 225]
C_2	$X^1\Sigma_g^+$	6,0055	1855	13,27	1,24	1,899	17,8	5,36	[60–63, 225, 237]
Ca_2	$X^1\Sigma_g^+$	20,04	64,9	1,087	4,28	0,047	0,7	0,13	[64]

Таблица 3 (окончание)

Cd ₂	X ^{1Σ_g⁺}	56,205	22,5	0,4	5,1	0,011	—	0,040	[65, 66]
Cl ₂	X ^{1Σ_g⁺}	17,726	559,7	2,68	1,99	0,244	2,1	2,576	[67–76, 225]
Co ₂	X ^{1Σ_g⁺}	29,466	280	—	2,0	0,14	—	0,9	[77, 78, 227]
Cr ₂	X ^{1Σ_g⁺}	25,998	470	14,1	1,68	0,23	3,8	1,66	[79–81]
Cs ₂	X ^{1Σ_g⁺}	66,453	42,02	0,082	4,65	0,013	0,026	0,452	[82–87, 226]
Cu ₂	X ^{1Σ_g⁺}	31,773	266,4	1,03	2,21	0,109	0,062	1,99	[26, 88–92, 230, 245]
F ₂	X ^{1Σ_g⁺}	9,4992	916,6	11,24	1,41	0,89	14,1	1,66	[93–96, 225]
Fe ₂	X ^{1Σ_g⁺}	27,924	412,0	1,4	2,02	0,148	—	0,9	[97–100, 227]
Ga ₂	X ^{3Π_u}	34,86	158	1,0	2,76	0,063	—	1,18	[101, 102]
Ge ₂	X ^{3Σ_g⁻}	36,295	259	0,8	2,44	0,078	—	2,5	[103–105]
H ₂	X ^{1Σ_g⁺}	0,5040	4401	121,3	0,741	60,85	3,062	4,478	[106–110]
D ₂	X ^{1Σ_g⁺}	1,0070	3116	61,82	0,741	30,44	1,079	4,556	[111–113]
T ₂	X ^{1Σ_g⁺}	1,5082	2546	41,23	0,741	20,34	589	4,591	—
He ₂	X ^{1Σ_g⁺}	—	—	—	2,97	—	—	0,001	[114–117]
Hg ₂	X ^{0_g⁺}	100,30	18,5	0,27	3,65	0,013	—	0,055	[118–120]
I ₂	X ^{1Σ_g⁺}	63,452	214,5	0,615	2,67	0,037	0,124	1,542	[121–129]
In ₂	X ^{3Π_u}	57,41	111	0,8	3,14	0,030	—	0,83	[130, 131]
K ₂	X ^{1Σ_g⁺}	19,549	92,09	0,283	3,92	0,057	0,165	0,551	[132–136, 226]
Kr ₂	X ^{1Σ_g⁺}	41,90	24,1	1,34	4,02	0,024	1,0	0,018	[22, 137–141]
Li ₂	X ^{1Σ_g⁺}	3,571	351,4	2,59	2,67	0,672	7,04	1,05	[142–148]
Mg ₂	X ^{1Σ_g⁺}	12,152	51,08	1,623	3,89	0,093	3,78	0,053	[149, 150]
Mn ₂	X ^{1Σ_g⁺}	27,469	68,1	1,05	2,52	0,097	—	0,79	[151, 169]
Mo ₂	X ^{1Σ_g⁺}	47,97	477	1,51	2,2	0,072	0,48	4,1	[152]
N ₂	X ^{1Σ_g⁺}	7,0034	2359	14,95	1,098	1,998	17,1	9,579	[153–162]
Na ₂	X ^{1Σ_g⁺}	11,495	159,1	0,725	3,08	0,155	0,874	0,731	[163–168, 226]
Nb ₂	X ^{3Σ_g⁻}	46,453	424,9	0,94	2,1	0,084	0,242	5,48	[169, 170]
Ne ₂	X ^{1Σ_g⁺}	10,090	31,3	6,48	2,91	0,17	60	0,037	[141, 171, 172]
Ni ₂	X ^{3Π_u}	29,345	250	1,1	2,3	0,104	—	1,7	[173]
O ₂	X ^{3Σ_g⁻}	7,9997	1580	11,98	1,207	1,445	15,93	5,12	[174–176, 225, 236]
P ₂	X ^{1Σ_g⁺}	15,489	780,8	2,83	1,89	0,304	1,5	—	[177, 178, 225, 232]
Pb ₂	X ^{3Σ_g⁻}	103,6	110,2	0,327	2,93	0,019	0,057	0,83	[179, 180, 204]
Pd ₂	X ^{3Σ_g⁺}	53,21	159	—	2,48	0,051	—	0,76	[181]
Pt ₂	X ^{1Σ_g⁺}	97,541	259,4	0,9	2,34	0,032	—	0,93	[182, 183]
Rb ₂	X ^{1Σ_g⁺}	42,734	57,78	0,139	4,17	0,023	0,047	0,495	[184–186, 226, 243]
Rh ₂	X ^{3Δ_u}	51,453	238	—	2,67	0,046	—	1,5	[187, 188]
S ₂	X ^{3Σ_g⁻}	16, 03	725,6	2,28	1,89	0,295	1,58	4,37	[189–191, 225, 234]
Sb ₂	X ^{1Σ_g⁺}	60,825	269,9	0,58	2,34	0,050	11,2	3,09	[192, 241]
Sc ₂	X ^{5Σ_u}	22,478	238,9	0,93	2,21	0,153	—	1,69	[193, 194]
Se ₂	X ^{3Σ_g⁻}	39,48	385,3	0,963	2,16	0,89	0,28	2,9	[195–199, 231]
Si ₂	X ^{3Σ_g⁻}	14,043	510,9	2,02	2,24	0,239	1,35	3,24	[200–202, 233, 238]
Sn ₂	X ^{3Σ_g⁻}	59,345	186,2	0,261	2,75	0,038	0,1	2,0	[203, 204]
Sr ₂	X ^{1Σ_g⁺}	43,81	39,6	0,45	4,45	0,019	0,2	0,13	[205]
Te ₂	X ^{3Σ_g⁻}	63,80	249,1	0,537	2,56	0,040	0,109	2,7	[169, 195, 206–208]
Ti ₂	X ^{3Δ_g}	23,44	407,9	1,08	1,94	0,187	—	1,4	[193, 209, 210]
Tl ₂	X ^{3Σ_g⁻}	102,19	80	0,5	3,0	0,018	—	0,001	[211]
V ₂	X ^{3Σ_g⁻}	25,471	537,5	3,34	1,78	0,209	1,4	2,62	[169, 212, 213]
W ₂	X	91,92	336,8	1,0	—	—	—	6,9	[214]
Xe ₂	X ^{1Σ_g⁺}	65,645	21,12	0,65	4,36	0,013	0,3	0,024	[22, 139, 215–219]
Y ₂	X ^{1Σ_g⁺}	44,453	206,5	—	2,8	0,048	—	1,6	[220, 239]
Zn ₂	X ^{1Σ_g⁺}	32,69	25,7	0,60	4,8	0,022	—	0,034	[66, 221, 222]
Zr ₂	X ^{1Σ_u⁺}	45,61	373	—	2,3	0,070	—	1,5	[209, 220, 223, 224]

мов как функции расстояния между ними. В частности, укажем на потенциальные кривые для взаимодействия двух атомов инертного газа, современные аппроксимации которых даются в [12] для Ne₂, в [13] для Ar₂, в [14] для Kr₂ и в [15] для Xe₂. Что касается He₂, то в этом случае потенциальная яма слишком мелкая, т.е. димер He₂ не существует в основном состоянии, но существует в возбужденном. Таким образом, рассматриваемая группа

димеров характеризуется неглубокой ямой в потенциале взаимодействия двух атомов, что ограничивает точность данных. Эта точность непрерывно повышается с годами, хотя методы, лежащие в основе этих данных, не претерпевают заметных изменений.

К третьей группе димеров отнесем димеры элементов, которые могут образоваться только в парах, тогда как сам элемент существует в твердом состоянии. Тогда

и в парах при оптимальном его возбуждении димеры составляют малую часть парообразного вещества. Тем не менее спектроскопические методы позволяют выделить переходы, относящиеся к этим димерам, и на основе параметров этих переходов восстанавливаются параметры димеров в основном и возбужденном состояниях.

Принципиально спектроскопические методы, используемые для димеров первой и третьей групп, не различаются, однако возможность идентифицировать отдельные линии и определять их параметры зависит как от характера генерации димеров, так и от возможностей используемых методик, в том числе от разрешающей способности включенных в схему спектральных приборов. Поэтому совершенствование экспериментальной техники может иметь принципиальное значение для получения отдельных данных.

Среди димеров этой группы следует выделить димеры тех элементов, излучательные переходы которых хорошо разрешаются стандартной спектроскопической техникой. Сюда относятся, например, димеры щелочных металлов, которые легко возбуждаются в парах, и соответствующие этому линии переходов между электронно-колебательно-вращательными состояниями хорошо разрешаются. Другая ситуация имеет место в случае жаропрочных материалов, где требуются методы генерации димеров, так и спектроскопические методы, позволяющие разрешить линии переходов для этих димеров. В связи с такими сложностями данные о димерах ряда металлов имеют ограниченную точность или не существуют.

В последнее десятилетие в получении информации именно о таких димерах наметился существенный прогресс как за счет создания более современных спектроскопических приборов и методик, использующих перестраиваемые лазеры, так и в результате создания новых методик генерации димеров. В качестве демонстрации возможностей этих методов на рис. 2 дана схема экспериментальной техники для анализа параметров димера Ag_2 [16].

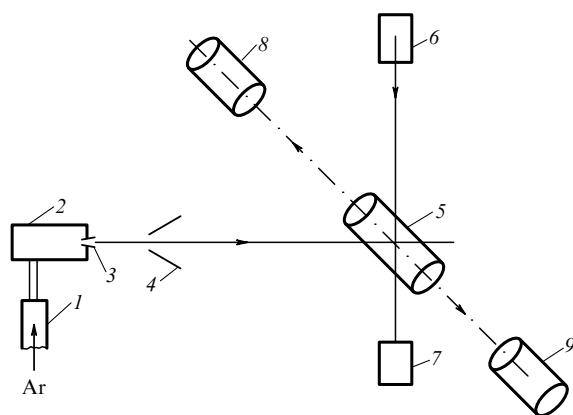


Рис. 2. Схема экспериментальной техники для спектрального анализа параметров димера Ag_2 : 1 — поток аргона при давлении 3–7 атм, 2 — печь для испарения серебра с температурой до 2000 К и давлением паров серебра 0,01–0,03 атм, 3 — сопло диаметром 60 мкм, 4 — скимер, 5 — камера возбуждения пучка, 6 — перестраиваемые лазеры разного типа, 7 — спектрометр, 8 — электронный умножитель, 9 — ионный умножитель

Принципиальной особенностью рассматриваемых методик является генерация димеров не только в испарительной ячейке, а также в пучке при истечении расширяющегося пара в вакуум. Хотя эта техника более сложна, она избавляет от многих искажений, связанных как с возбуждением пара в испарительной ячейке, так и с побочными процессами, протекающими в объеме. Принципиальное отличие этой методики связано с характером генерации димеров, которая происходит в неравновесной системе. Реально концентрация димеров в измерительной ячейке зависит от отношения времени, через которое расширяющийся пучок достигает ячейки, к времени конденсации пара с прохождением этого процесса стадии димеров. Путем изменений давлений пара и буферного газа можно достигать оптимальных условий для концентрации димеров в измерительной ячейке.

При этом используются два метода генерации димеров в пучке. В первом из них, схематически показанном на рис. 2, для создания пара используется высокотемпературная печь. Для жаропрочных материалов более подходящим является лазерное испарение материала, пары которого далее попадают в поток инертного газа [17]. Истечение полученной смеси из сопла в обоих случаях приводит к понижению температуры смеси и вызывает конденсацию пара с образованием димеров на первой стадии процесса конденсации. Методы генерации димеров в пучках позволяют достичь гораздо более высоких концентраций димеров по сравнению с испарительной ячейкой.

Мы не останавливаемся на спектральных методах измерений, которые могут включать в себя весь арсенал современной лазерной техники [18]. Различные лазерные методы, разработанные и применяемые для других систем, позволяют значительно улучшить разрешающую способность приборов и повысить точность измерений. Возможность использования разнообразия современной лазерной техники для данной проблемы зависит от параметров конкретного прибора и его совместимости с исследуемым объектом. Отметим, что сочетание пучковых методов генерации димеров, лазерных методов их возбуждения и стандартных спектральных методов их анализа позволяет, в принципе, проанализировать основные состояния димеров любых элементов, которые при нормальных условиях находятся в твердом состоянии.

Некоторую информацию о параметрах димеров может дать анализ спектров поглощения димеров в низкотемпературной инертной матрице. Для этой цели эффузионный поток паров исследуемого элемента направляется из ячейки Кнудсена (термостата, в котором создается атомный пар элемента) на кристалл инертного газа или газовый кристалл, находящийся в процессе роста. Атомы и некоторое количество димеров исследуемого элемента застревают в образующейся кристаллической решетке матрицы, и последующее измерение спектра поглощения димеров в этой матрице дает информацию о параметрах димера в основном электронном состоянии.

Из-за взаимодействия димера с окружающими атомами или молекулами в матрице восстановленные таким способом спектроскопические параметры димера несколько отличаются от значений, соответствующих свободному димеру. Поэтому данный метод полезен в случае сильного взаимодействия между атомами

димера, которое значительно превышает взаимодействие с окружающими атомами. В этом случае можно рассчитывать и на более точный результат для параметров свободного димера, если провести измерения в разных матрицах и путем сравнения полученных данных постараться исключить влияние матрицы на параметры димера.

Разработаны надежные методы квантовомеханических расчетов для параметров димеров. По своей точности и надежности они не могут конкурировать со спектроскопическими методами. Однако это направление быстро прогрессирует, и его возможности могут измениться. К тому же, для элементов со сложным спектром, требующих высоких температур для образования паров и проведения спектральных измерений, становится трудно выделить спектры отдельных электронных переходов из-за перемешивания спектров ряда электронных переходов. В этих случаях расчеты дают наиболее надежную информацию для параметров димеров.

5. Спектроскопия молекул

Среди арсенала методов получения информации о димерах центральное место занимают спектральные методы. Они связаны, в первую очередь, с обработкой спектра излучения димеров. Рассмотрим особенности излучательных переходов димеров. Ограничимся дипольными излучательными переходами, ибо другим излучательным переходам, которые называются запрещенными, отвечают на несколько порядков более слабые интенсивности излучения. Для дипольного излучения вероятность излучательного перехода в единицу времени пропорциональна квадрату матричного элемента от оператора дипольного момента димера [17–20]. Это позволяет сформулировать правила отбора для рассматриваемых переходов.

Действительно, оператор дипольного момента димера равен

$$\mathbf{D} = \sum_j e \mathbf{r}_j, \quad (7)$$

где e — заряд электрона, \mathbf{r}_j — координата j -го электрона. Оператор дипольного момента меняет свой знак при инверсии электронов относительно начала координат, которое удобно выбрать в центре димера. Это вместе с симметрией димера приводит к следующим правилам отбора, при которых матричный элемент от оператора дипольного момента отличен от нуля:

$$g \rightarrow u, \quad u \rightarrow g; \quad + \rightarrow +, \quad - \rightarrow -. \quad (8)$$

Поскольку в силу своей структуры оператор дипольного момента может быть представлен в виде шаровой функции с единичным моментом, имеем следующее правило отбора для проекции момента на соединяющую ядра ось:

$$\Delta l = 0, \pm 1. \quad (9)$$

Это правило отбора работает как в случае a -связи по Гунду для проекции орбитального момента электронов, так и в случае c -связи по Гунду для проекции полного момента электронов.

Правило отбора для изменения вращательного момента димера при излучательном переходе полу-

чается при проецировании оператора дипольного момента, представленного в виде шаровой функции и связанного с осью молекулы, на неподвижную ось выбранной системы координат. Тогда вероятность рассматриваемого вращательного перехода при излучении пропорциональна квадрату следующего матричного элемента:

$$\langle JM | Y_{1m}(\vartheta, \varphi) | J'M' \rangle,$$

где ϑ, φ — углы, характеризующие направление оси молекулы в неподвижной системе координат, J, M — вращательный момент молекулы и его проекция на неподвижную ось для начального состояния перехода, J', M' — те же квантовые числа молекулы для конечного состояния излучательного перехода, Y_{1m} — шаровая функция для единичного момента и проекции m на неподвижную ось. Как отсюда следует, матричный элемент отличен от нуля в случае

$$J' = J, J \pm 1. \quad (10)$$

Спектр излучения для заданного электронного перехода представлен в виде полос, состоящих из линий с разными значениями J, J' . Для каждого электронного перехода полоса может состоять из трех ветвей: Р-ветвь $J' = J + 1$, Q-ветвь $J' = J$, R-ветвь $J' = J - 1$. Если в одном из состояний перехода проекция электронного момента на ось молекулы равна нулю, Q-ветвь отсутствует.

Из правила отбора (8) следует, что для димера, ядра которого являются одинаковыми изотопами, переходы между колебательно-вращательными состояниями для одного электронного терма отсутствуют. Отметим, что при выводе правил отбора мы считали, что электрический и геометрический центры димера совпадают, т.е. димер состоит из одинаковых изотопов. Для димера, содержащего разные изотопы (например, в молекуле HD) возможен колебательно-вращательный переход в рамках одного и того же электронного терма.

Правила отбора выделяют определенные электронные состояния, между которыми возможен переход. На диаграммах рис. 3–18 показаны такие переходы для димеров щелочных металлов, галогенов, газовых молекул, ртути, серы, гелия, а также молекулярного иона азота. На основе спектра электронно-колебательно-вращательных переходов можно определить параметры возбужденных молекул. Они представлены в табл. 4 для ряда нижних возбужденных состояний димеров. Эти спектры позволяют восстановить и поведение электронных термов в виде функции расстояния между ядрами. Электронные термы для газовых молекул и их ионов представлены на рис. 19–22.

Параметры, включенные в табл. 4, составляют лишь часть спектроскопических параметров димеров. Для анализа определенного излучательного перехода необходимо иметь дополнительную информацию о состояниях перехода. Действительно, вероятность излучательного перехода в единицу времени $1/\tau$ пропорциональна квадрату матричного элемента от оператора дипольного момента перехода (8), так что эта зависимость может быть представлена в форме

$$\frac{1}{\tau} \propto \left| \int \psi_v(R) \mu(R) \varphi_{v'}(R) dR \right|^2, \quad (11)$$

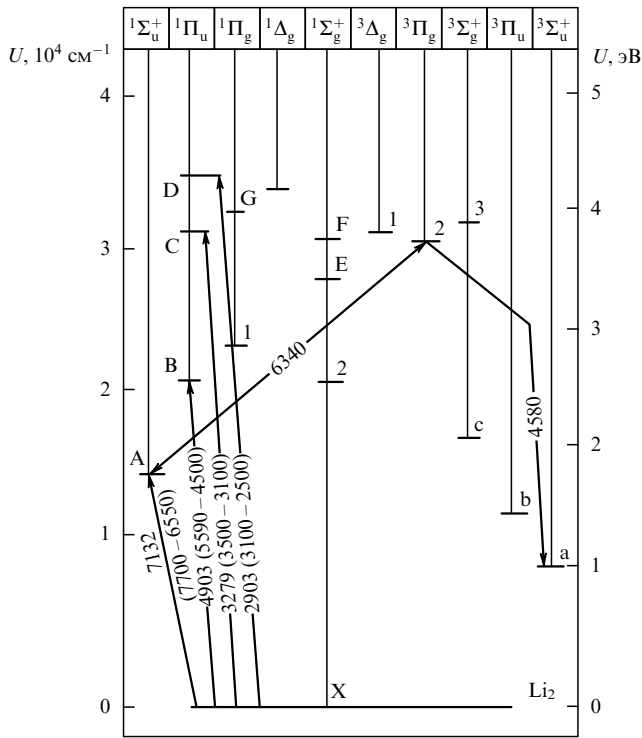


Рис. 3. Диаграмма разрешенных излучательных переходов между электронными состояниями димера лития

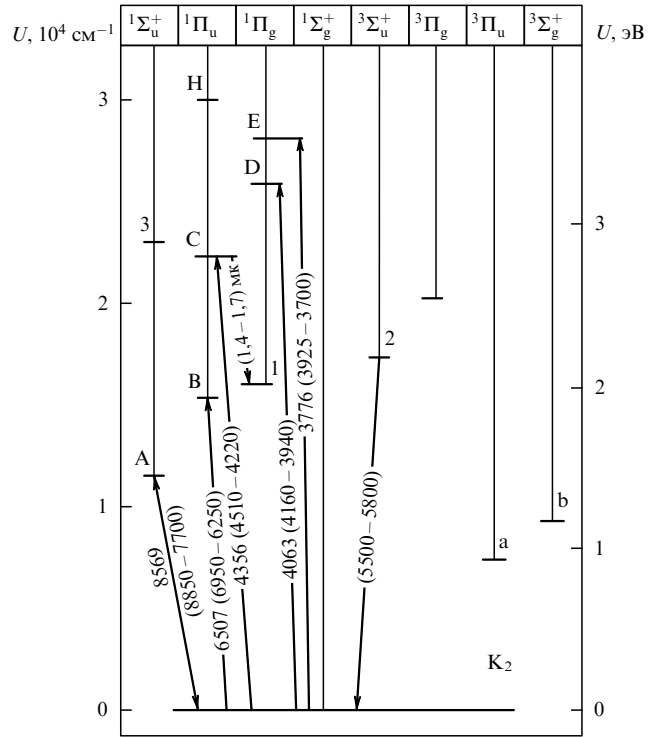


Рис. 5. То же для димера калия

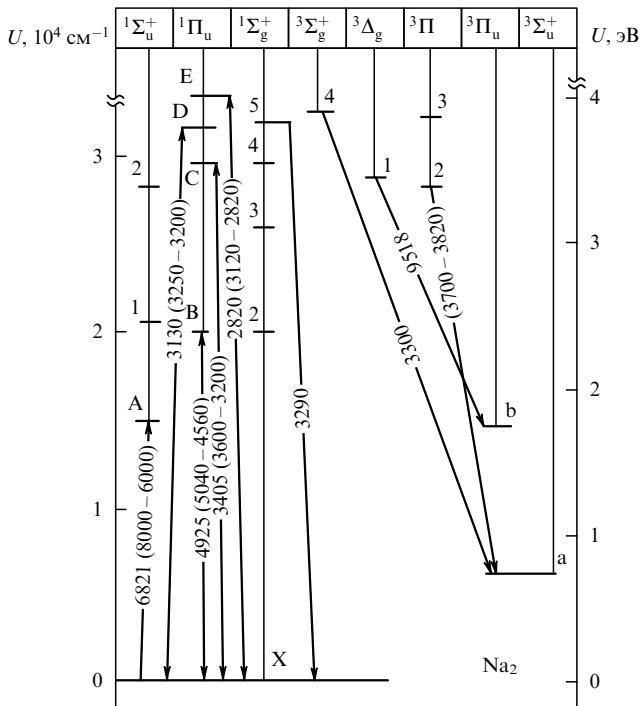


Рис. 4. То же для димера натрия

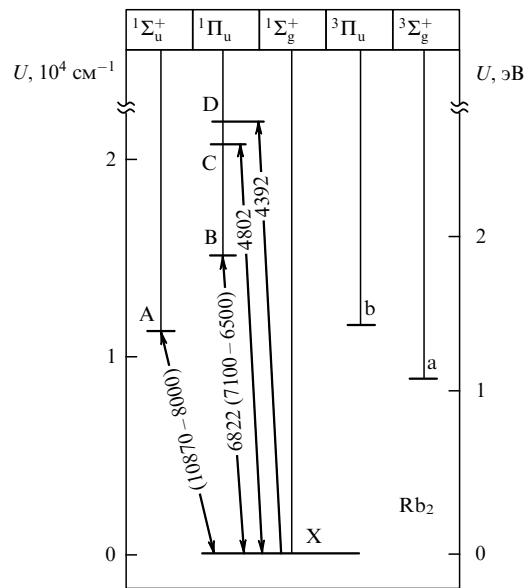


Рис. 6. То же для димера рубидия

где R — расстояние между ядрами, $\psi_v(R)$, $\varphi_{v'}(R)$ — волновые функции для колебательных состояний димера с заданными значениями колебательных квантовых чисел и для соответствующих электронных состояний димера, $\mu(R)$ — матричный элемент от оператора дипольного момента димера, взятый по

электронным волновым функциям перехода при заданном расстоянии между ядрами. Если принять матричный элемент $\mu(R)$ не зависящим от расстояния между ядрами R , то вероятность излучательного перехода в единицу времени пропорциональна квадрату интеграла

$$S_{vv'} = \int \psi_v(R) \varphi_{v'}(R) dR,$$

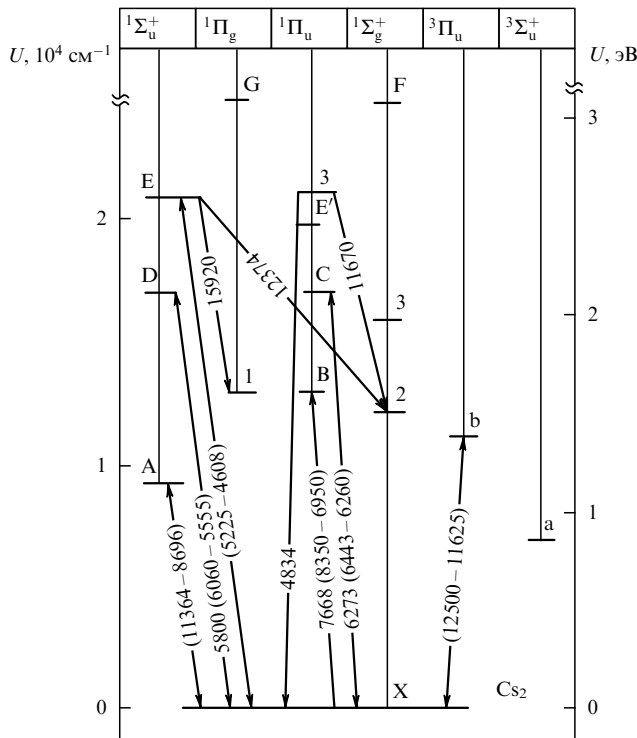


Рис. 7. То же для димера цезия

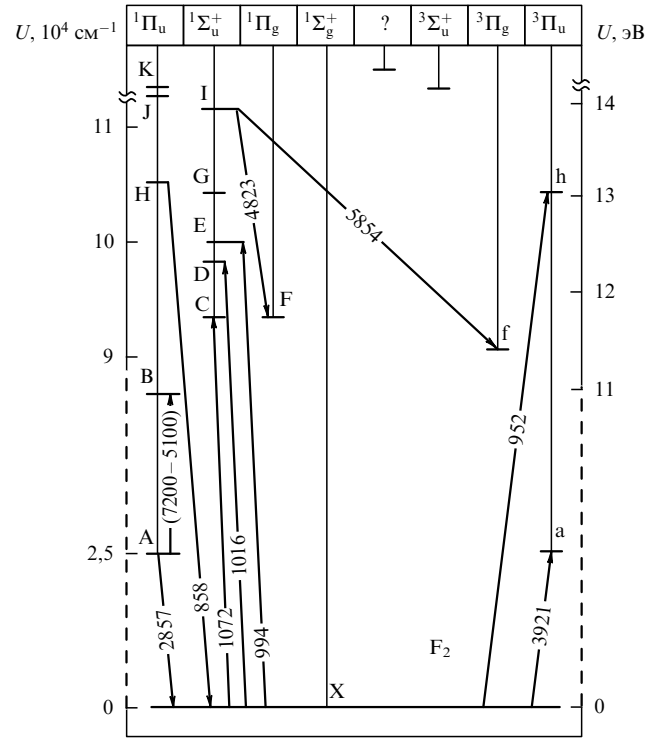


Рис. 9. То же для димера фтора

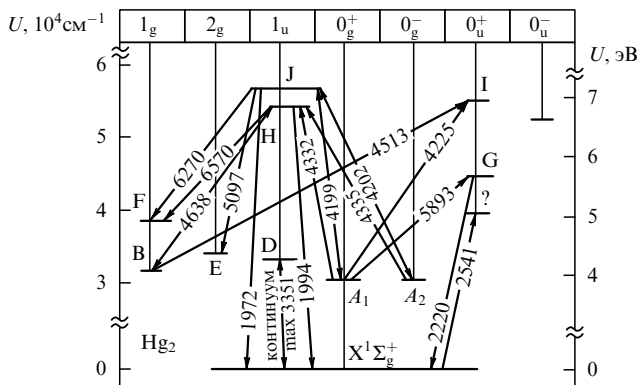


Рис. 8. То же для димера ртути

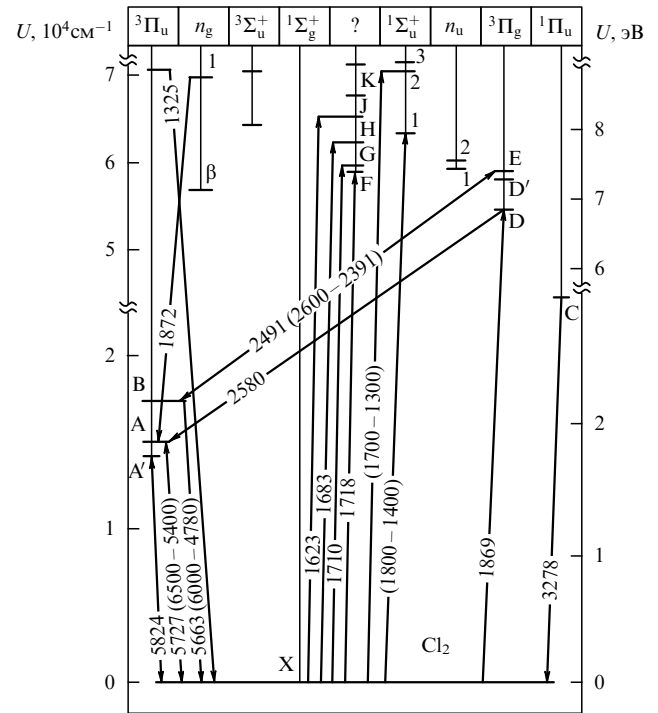


Рис. 10. То же для димера хлора

который называется фактором Франка–Кондона и определяется перекрытием колебательных волновых функций для рассматриваемых электронных состояний. Проблема определения рассматриваемых параметров для двухатомных молекул и их значения для конкретных молекул представлены и подробно рассмотрены в монографии [21].

Отметим, что величина $\mu(R)$ в пределе больших R стремится к константе отличной от нуля, если разрешен дипольный излучательный переход между состояниями атомов, на которые разбивается димер. Обычно сближение атомов ведет к возрастанию величины $\mu(R)$. В частности, в случае димеров инертных газов эта функция имеет максимум при расстоянии R , сравнимом с равновесным расстоянием между ядрами в димере [22]. Это приводит к уменьшению излучательного времени жизни

по мере колебательного возбуждения электронно-возбужденной молекулы. В табл. 5 приводятся излучательные времена жизни ряда димеров, находящихся в нижнем электронном и основном колебательном состояниях.

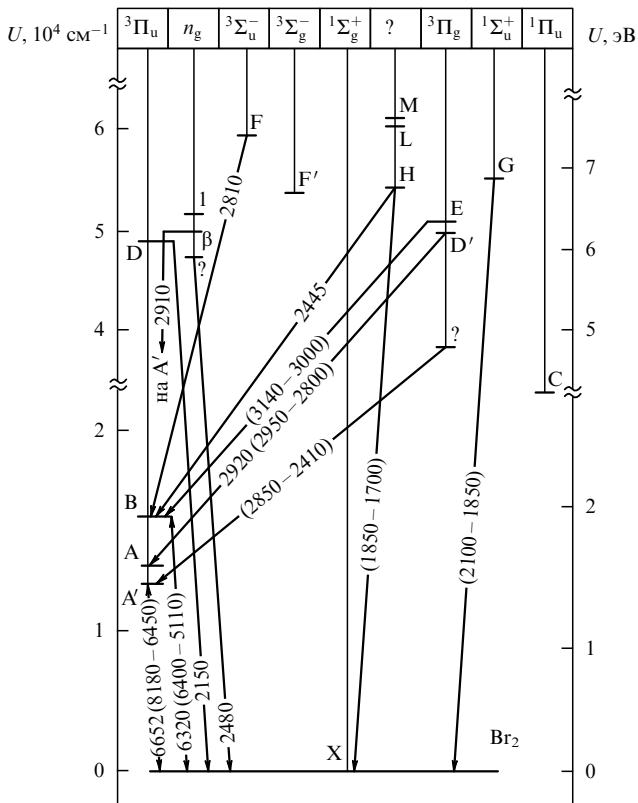


Рис. 11. То же для димера брома

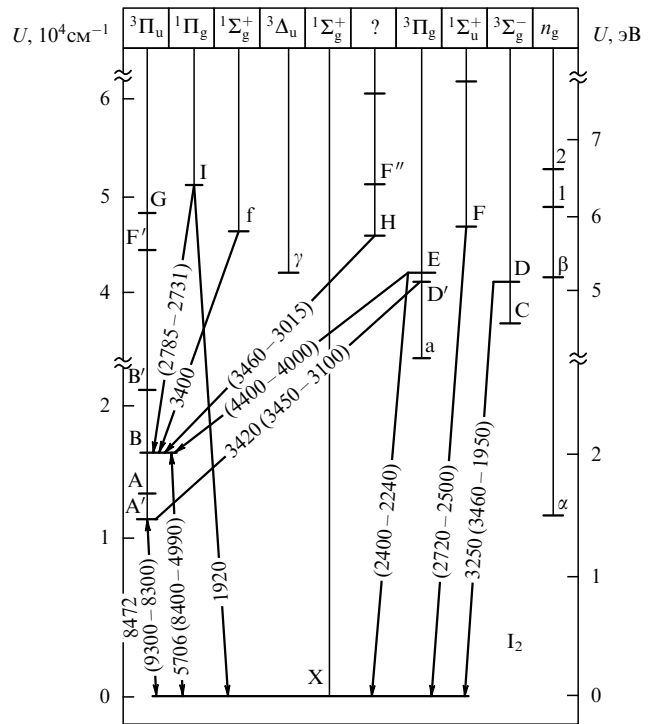


Рис. 12. То же для димера иода

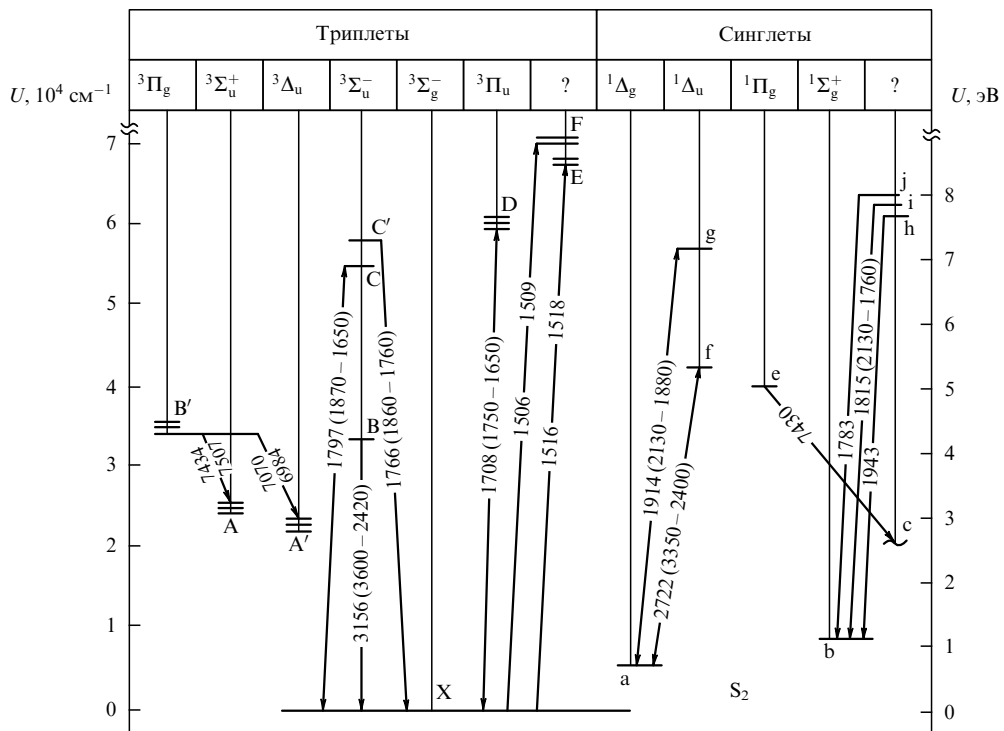


Рис. 13. То же для димера серы

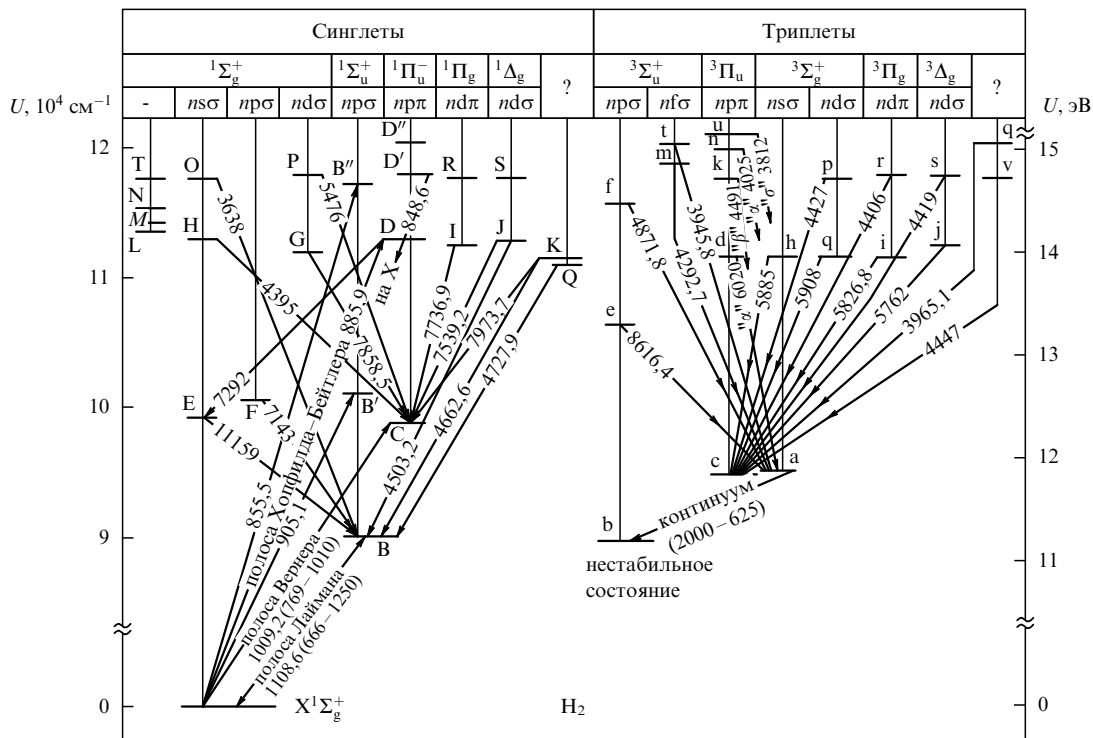


Рис. 14. То же для димера водорода

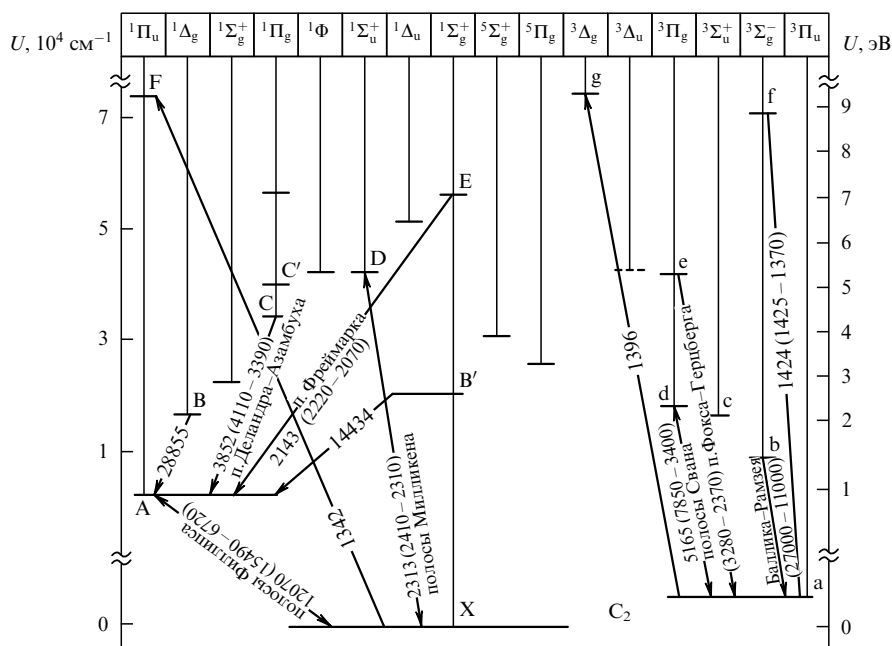


Рис. 15. То же для димера углерода

6. Исследование ионов димеров

Спектральные исследования положительных и отрицательных ионов димеров проводятся теми же методами, что и для нейтральных молекул. Однако, поскольку концентрация молекулярных ионов значительно ниже, чем нейтральных молекул в измерительной системе,

обычно таким способом удается проанализировать небольшое число возбужденных состояний, меньшее, чем для нейтральных молекул. Параметры молекулярных ионов в основном состоянии, включающих одинаковые ядра, представлены в табл. 6.

Особое место занимает измерение потенциалов ионизации и энергий сродства димеров к электрону, которые

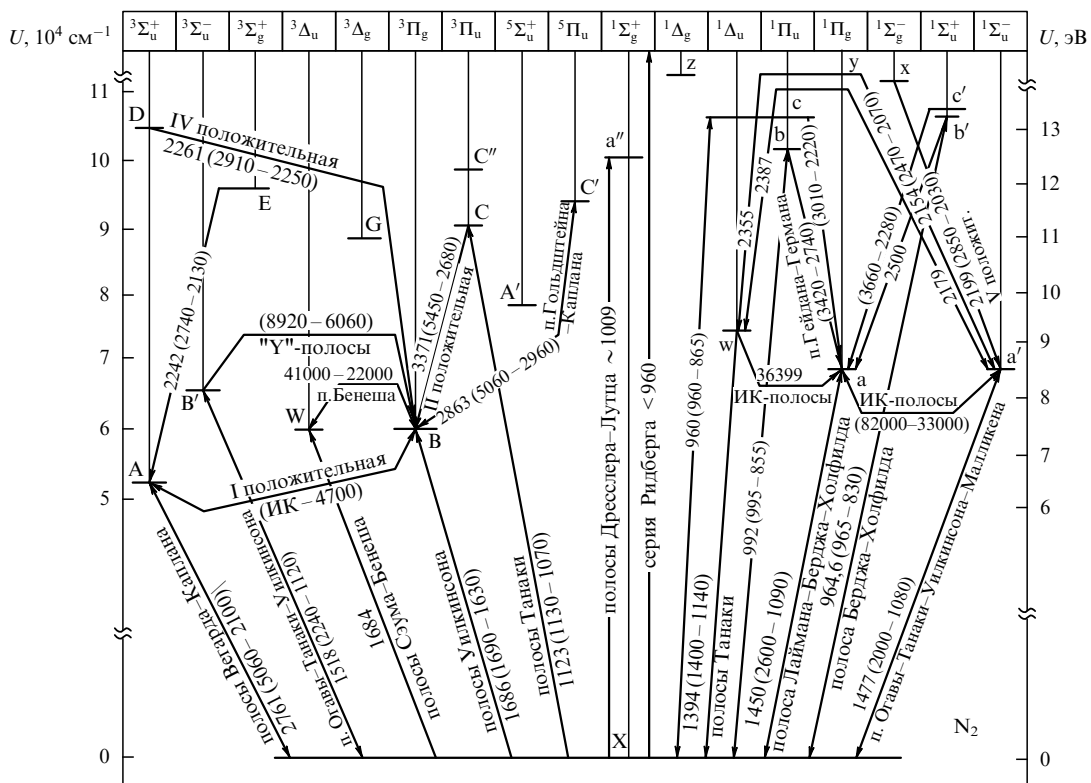


Рис. 16. То же для димера азота

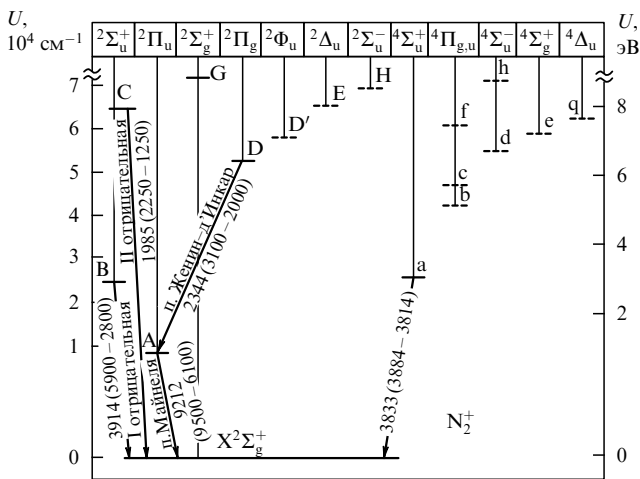


Рис. 17. То же для молекулярного иона азота

характеризуют энергетическое положение термов молекулярных ионов относительно электронных термов нейтрального димера. Имеется простое соотношение между потенциалом ионизации I димера и атома, а также между энергиями диссоциации D димера и его положительного иона; последнее имеет вид

$$I(X_2) + D(X_2^+) = D(X_2) + I(X), \quad (12)$$

где в скобках указано, к какой атомной частице относится данный параметр. Левая и правая части этого

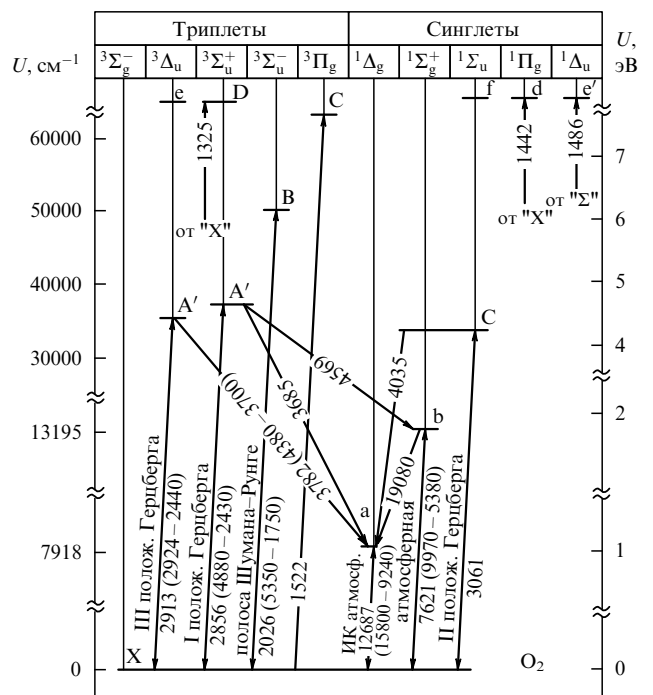


Рис. 18. То же для димера кислорода

соотношения характеризуют затраты энергии при разложении димера на атом, атомный ион и электрон, что можно осуществить двумя способами. Подобное соот-

Таблица 4. Параметры молекул димеров в нижних возбужденных состояниях

Димер	Терм	$T_e, \text{см}^{-1}$	$\omega_e, \text{см}^{-1}$	$\omega_e x_e, \text{см}^{-1}$	$r_e, \text{Å}$	$B_e, \text{см}^{-1}$	$\alpha_e, 10^{-3} \text{см}^{-1}$
Ag_2	$A^1\Sigma_u^+$	22996	154,6	0,59	2,47	0,044	0,219
	$B^1\Pi_u$	35827	151,3	0,70	2,62	0,045	0,249
	$C^1\Pi_u$	37627	172,9	1,1	2,53	0,050	0,268
	$D^1\Sigma_u^+$	39024	168,2	1,1	2,53	0,048	0,282
	$E^1\Pi_u$	40159	146,2	1,6	2,57	0,047	0,416
Al_2	$A^3\Sigma_g^-$	517	350	2,0	2,48	0,202	1,2
	$a^1\Sigma_g^-$	2547	212	—	2,96	0,143	—
	$b^1\Pi_u$	3343	265	—	2,75	0,165	—
	$c^1\Delta_u$	3503	288	—	2,56	0,191	—
	$d^1\Sigma_g^+$	7182	276	—	2,74	0,167	—
	$B^3\Sigma_u^-$	17120	282	0,83	2,59	0,186	1,31,4
	$A^3\Sigma_g^+$	17270	350	2,0	2,56	0,191	—
	$a^3\Sigma_u^+$	—	298	3,0	2,44	0,142	—
Ar_2	$b^3\Pi_g$	—	295	3,0	2,49	0,136	—
	$A^3\Sigma_u^+$	87458	265	3,1	2,45	0,141	1,8
	$B^1\Sigma_u^+$	88210	136,5	—	2,82	0,105	0,35
	$C^3\Pi_u$	95034	68,2	4,6	3,59	0,065	—
	As_2	$c^3\Sigma_u^+$	14495	315	1,1	2,30	0,817
$e^3\Delta_u$		19915	330	0,9	2,35	0,786	—
Au_2	$a^3\Sigma_u^+$	16680	87,8	1,7	2,44	0,027	0,095
	A^1I_u	18115	224	3,8	2,40	0,029	—
	$A0_u^+$	19668	143	0,48	2,57	0,025	0,096
	B^1I_u	24024	127	1,2	2,57	0,025	11
B_2	$B0_g^+$	25686	180	0,68	2,52	0,026	17
	$a^3\Sigma_u^-$	1750	1204	9,8	1,54	1,28	—
	$A^3\Pi_u$	3500	818	5,6	1,74	1,006	3,6
	$1^3\Pi_g$	16497	1130	—	1,48	1,39	—
	$2^3\Pi_g$	22885	1236	8,4	1,63	1,166	52
Be_2	$3^3\Pi_g$	24558	1288	9,1	1,49	1,37	17
	$a^3\Sigma_u^+$	4843	517	5,0	2,19	0,783	47
	$b^3\Pi_g$	9557	387	4,2	2,13	0,828	7,0
	$A^1\Pi_g$	15985	844	13	2,0	0,936	11
	$A^1\Pi_u$	26265	1093	4,1	1,97	0,963	0,046
Bi_2	$B^1\Sigma_u^+$	30283	422	15	2,37	0,669	—
	$B^3\Sigma_u^+$	5480	134	0,15	2,86	0,018	—
	$A^3\Sigma_u^+$	8245	133	0,25	2,86	0,018	0,50
Br_2	$a^3\Delta_u$	9860	125	0,57	2,9	0,018	0,49
	$A^3\Pi_u$	13320	151	2,4	2,68	0,059	0,49
	$A^3\Pi_u$	13905	160	1,6	2,70	0,059	17
C_2	$B^3\Pi_u$	15903	168	1,9	2,68	0,059	16
	$a^3\Pi_u$	716	1641	12	1,31	1,632	17
	$b^3\Sigma_g^-$	6434	1470	11	1,37	1,499	13
	$A^1\Pi_u$	8391	1608	12	1,32	1,616	—
	$c^3\Sigma_u^+$	9124	2086	19	1,22	1,92	—
	$B^1\Delta_g$	12082	1510	—	1,39	1,45	16
	$B^1\Sigma_g^+$	15409	1424	—	1,38	1,48	18
	$d^3\Pi_g$	20023	1788	16	1,27	1,74	—
	$C^1\Pi_g$	34261	1809	16	1,26	1,78	24
	$C^1\Pi_g$	39365	1697	—	1,28	1,72	20
	$e^3\Pi_g$	40797	1107	39	1,54	1,19	39
	$D^1\Sigma_u^+$	43239	1830	14	1,24	1,99	26
	$E^1\Sigma_g^+$	55035	1672	40	1,25	1,79	—
	$1^1\Delta_u$	57720	1150	22	1,44	1,36	—
	Ca_2	$a^3\Pi_u$	1170	67,7	—	4,2	0,047
$A^1\Sigma_u^+$		14251	127	0,72	3,63	0,064	1,5
Cl_2	$B^1\Sigma_u^+$	18395	137	0,72	3,8	0,058	1,5
	$A^3\Pi_u$	17170	258	4,9	2,43	0,163	1,5
	$A^3\Pi_u$	17460	256	5,1	2,43	0,163	—
	$B^1\Pi_u$	17782	257	5,8	2,43	0,163	—

Таблица 4 (продолжение)

Cr ₂	B ³ Π _u	17809	260	2,7	2,44	0,162	1,5	
	A ³ Σ _u ⁺	14240	580	—	1,65	0,24	—	
	B ¹ Σ _u ⁺	21753	452	9,0	1,70	0,22	—	
Cs ₂	a ³ Σ _u ⁺	3140	50	—	4,3	0,013	—	
	b ³ Π _u	7850	—	—	—	—	—	
	A ¹ Σ _u ⁺	9627	36,1	0,38	5,29	0,0086	—	
Cu ₂	³ Σ _g ⁺	11602	—	—	5,54	0,0078	—	
	2 ¹ Σ _g ⁺	12114	23,4	—	5,83	0,0071	—	
	B ¹ Π _u	13044	34,3	0,076	4,85	0,0108	—	
	1 ¹ Π _g	13913	18,4	0,078	5,69	0,0074	—	
	C ¹ Π _u	15948	29,7	0,042	4,54	0,012	0,078	
	a ³ Σ _u ⁺	15350	125	—	2,48	0,087	—	
	A ¹ Σ _u ⁺	20431	192	0,35	2,28	0,103	1,4	
	B ¹ Σ _u ⁺	21758	245	2,0	2,33	0,099	0,61	
	C ¹ Π _u	21866	221	1,8	2,26	0,105	0,92	
	Ge ₂ H ₂	a ³ Π _u	767	308	0,5	2,34	0,085	—
b ³ Σ _u ⁺		~ 90000	—	—	0,7	68	—	
B ¹ Σ _u ⁺		91700	1358	20,9	1,293	20,02	1293	
c ³ Π _u		95838	2467	63,5	1,038	31,1	1425	
a ³ Σ _u ⁺		95936	2665	71,6	0,989	34,2	1670	
E ¹ Σ _g ⁺		100082	2589	130	1,012	32,7	1820	
C ¹ Π _u		100090	2444	69,5	1,033	31,4	1665	
e ³ Σ _u ⁺		107775	2196	65,8	1,11	27,3	1510	
B ¹ Σ _u ⁺		111643	2039,5	83,4	1,119	26,7	2780	
d ³ Π _u		112700	2372	66,3	1,050	30,4	1550	
i ³ Π _g		113130	2253,5	67,0	1,070	29,2	1510	
1 ¹ Π _g		113140	2259	78,4	1,069	29,3	1580	
j ³ Δ _g		113530	2345	66,6	1,054	30,1	1700	
J ¹ Δ _g		113550	2341	63,2	1,055	30,1	1720	
He ₂		D ¹ Π _u	113877	2364	69,9	1,049	30,4	1680
	a ³ Σ _u ⁺	144048	1809	38,2	1,05	7,704	228	
	A ¹ Σ _u ⁺	146365	1861	35,3	1,04	7,779	217	
	b ³ Π _g	148835	1769	35,0	1,06	7,447	220	
	B ¹ Π _g	149914	1766	34,4	1,07	7,40	220	
	c ³ Σ _g ⁺	155053	1584	52,7	1,09	7,005	310	
	C ¹ Σ _g ⁺	157415	1653	41,0	1,09	7,05	210	
	d ³ Σ _u ⁺	164479	1728	36,1	1,07	7,341	224	
	D ¹ Σ _u ⁺	165085	1746	35,5	1,07	7,36	218	
	e ³ Π _g	165598	1721	35,0	1,08	7,28	221	
	f ³ Σ _u ⁺	165685	1636	44,4	1,09	7,07	250	
	F ¹ Σ _u ⁺	165813	1664	40	1,09	7,1	250	
	f ³ Π _u	165877	1662	44,8	1,09	7,14	235	
	E ¹ Π _g	165911	1721	34,8	1,08	7,27	216	
	F ¹ Π _u	165971	1671	40	1,09	7,16	230	
Hg ₂	f ³ Δ _u	166303	1707	35,1	1,08	7,23	230	
	F ¹ Δ _u	166304	1707	35,1	1,08	7,23	220	
	C1 _u	27570	—	—	2,94	0,03	—	
I ₂	A0 _g ⁺	29000	144	0,4	2,84	0,03	—	
	A0 _g ⁻	29015	142	0,5	2,84	0,03	—	
	B1 _g	30510	143	—	2,85	0,03	—	
	D1 _u	31942	133	0,52	2,5	0,04	—	
	E2 _g	33191	142	0,5	2,85	0,03	—	
	A ³ Π _u	10042	109	0,81	3,08	0,28	0,3	
	A ³ Π _u	10906	92,5	1,2	3,3	0,24	0,1	
	K ₂	B ³ Π _u	15725	126	0,76	3,02	0,29	0,16
		a ³ Π _u	4196	90,0	0,27	3,9	0,057	0,25
		b ³ Σ _g ⁺	9910	91,9	0,20	3,88	0,057	0,17
A ¹ Σ _u ⁺		11106	70,9	0,17	4,56	0,042	0,14	
B ¹ Π _u		15377	74,9	0,38	4,2	0,049	0,24	
1 ¹ Π _g	15900	20,0	0,079	6,2	0,022	0,13		

Таблица 4 (продолжение)

Kr ₂	3 ¹ Π _u	22927	—	—	4,68	0,039	—	
	C ¹ Π _u	22969	61,5	0,13	4,4	0,044	0,165	
	A ³ Σ _g ⁺	74304	245	2,6	2,21	0,081	1,25	
	B ¹ Σ _u ⁺	80006	220	2,2	2,43	0,068	0,91	
Li ₂	C ¹ Σ _u ⁺	85520	43,8	1,8	3,7	0,029	0,82	
	a ³ Σ _u ⁺	8184	65,2	3,3	4,17	0,276	2,4	
	b ³ Π _u	11241	346	2,0	2,55	0,717	5,9	
	A ¹ Σ _u ⁺	14068	256	1,6	3,11	0,497	5,4	
	1 ³ Σ _g ⁺	16329	252	2,4	3,06	0,516	7,6	
	c ³ Σ _g ⁺	16700	240	2,1	3,10	0,501	6,6	
	2 ³ Σ _g ⁺	20102	139	2,0	3,65	0,420	1,4	
	B ¹ Π _u	20436	271	2,9	2,94	0,557	8,3	
N ₂	1 ¹ Π _g	21998	93,4	1,9	4,06	0,292	—	
	A ³ Σ _u ⁺	50203	1460	13,8	1,286	1,454	18,0	
	B ³ Π _g	59619	1733	14,1	1,212	1,454	17,8	
	W ³ Δ _u	59808	1501	11,6	1,27	1,5	17,0	
	B ³ Σ _u ⁻	66272	1517	12,2	1,278	1,473	16,9	
	a ¹ Σ _u ⁻	68152	1530	12,0	1,275	1,479	16,6	
	a ¹ Π _g	69283	1694	14,0	1,22	1,616	17,9	
	w ¹ Δ _u	72097	1569	11,9	1,268	1,498	16,6	
	A ¹⁵ Σ _u ⁺	77600	850	24,0	1,55	1,00	25,0	
	1 ¹ Σ _g ⁺	85200	1135	6,3	1,64	0,90	6,0	
	G ³ Δ _u	86800	766	11,9	1,61	0,93	16,1	
	C ³ Π _u	89136	2047	28,4	1,148	1,82	18,7	
	Na ₂	a ³ Σ _u ⁺	5848	152	0,50	3,11	0,152	0,72
		b ³ Π _u	13523	154	0,45	3,42	0,151	0,60
A ¹ Σ _u ⁺		17541	117	0,36	3,64	0,111	0,55	
Nb ₂	B ¹ Π _u ABa ¹ Δ _g	20320	124	0,70	3,41	0,125	0,72	
	b ¹ Σ _g ⁺	14649	468	1,4	2,14	0,081	1,4	
O ₂	c ¹ Σ _u ⁻	14845	466	—	2,15	0,081	1,5	
	A ³ Δ _u	7923	1510	13,06	1,215	1,426	17,2	
	A ³ Σ _u ⁻	13195	1432	13,9	1,226	1,400	18,6	
	B ³ Σ _g ⁻	33057	795,4	12,7	1,518	0,915	13,6	
	B ³ Σ _u ⁻	34757	826,2	16,8	1,526	0,904	16,8	
P ₂	a ³ Σ _u ⁻	35393	799	12,2	1,521	0,910	14,2	
	b ³ Π _g	48792	786,2	10,7	1,91	0,58	5,0	
		49005	709,6	10,9	1,604	0,819	12,0	
	18798	565	2,75	2,09	0,25	1,5		
	b ³ Σ _u ⁻	28069	—	—	—	—	—	
	A ¹ Σ _u ⁻	28197	645	3,2	1,97	0,28	1,8	
	1 ⁵ Σ _g ⁺	28330	—	—	—	—	—	
	A ¹ Π _g	28503	604	2,0	2,05	0,258	1,4	
	C ¹ Σ _u ⁺	28522	—	—	—	—	—	
	a ¹ Δ _g	31965	393	3,3	2,33	0,202	2,8	
b ¹ Σ _g ⁺	34515	619	3,0	1,99	0,275	1,7		
S ₂	c ¹ Σ _u ⁻	46941	474	2,3	2,12	0,242	1,8	
	A ³ Δ _u	4395	702	3,1	1,89	0,293	1,7	
	A ³ Σ _u ⁺	7981	674	3,4	1,91	0,288	1,8	
	B ³ Π _u	20203	534	—	2,12	0,235	—	
	B ³ Σ _u ⁻	20974	488	2,5	1,77	0,228	1,5	
	B ³ Π _g	21971	482	2,6	2,16	0,225	1,4	
	X ¹ Π _u	30853	336	4,2	2,28	0,203	—	
	a ³ Σ _u ⁺	31689	434	2,8	2,17	0,224	1,8	
Sb ₂	A ³ Δ _u	36289	434	2,7	2,08	0,224	—	
	B ³ Σ _u ⁻	836	259	—	2,58	0,036	11	
	K ³ Π _u	9474	206	0,55	—	—	—	
	D ¹ Σ _u ⁺	14991	217	0,46	2,64	0,034	—	
	19068	219	0,55	2,48	0,039	10		
	31397	141	1,1	2,9	0,028	21		
32087	210	—	2,8	0,031	—			

Таблица 4 (окончание)

Se ₂	X ¹ g	512	387	0,96	2,24	0,90	0,29
	a ¹ Δ _g	4000	320	—	2,27	0,90	—
Si ₂	b ¹ Σ _g ⁺	8557	355	1,1	2,3	0,89	0,32
	A ³ Π _u	574	448	2,2	2,17	0,256	1,6
Sn ₂	a ¹ Δ _g	4123	481	5,5	2,33	0,229	1,7
	b ¹ Π _u	5395	545	2,8	2,16	0,259	1,3
Sr ₂	X ¹ u	1806	204	0,25	2,63	0,035	—
	F ⁰ _g ⁺	17688	83,4	0,035	3,2	0,023	0,26
Te ₂	A ¹ Σ _u ⁺	17358	85,1	0,34	3,95	0,024	—
	B ¹ Π _u	22173	80,4	1,8	3,85	0,025	—
Xe ₂	X ¹ g	1975	252	0,52	2,56	0,0405	0,10
	a ¹ Δ _g	6500	235	—	2,7	0,036	—
	b ¹ Σ _g ⁺	9600	229	0,60	2,59	0,039	0,11
Zr ₂	A ¹ u	63089	137	1,2	3,01	0,028	—
	B ⁰ _u ⁺	63796	125	0,94	3,02	0,028	—
	B ¹ u	68200	5,9	0,17	5,46	0,009	—
Zr ₂	A ¹ Σ _u ⁺	11508	214	—	2,8	0,047	—
	B ¹ Π _u	17120	260	—	2,4	0,025	—
	C ³ Π _u	18615	243	—	2,5	0,059	—
	D ¹ Σ _u ⁺	22916	354	—	2,6	0,055	—

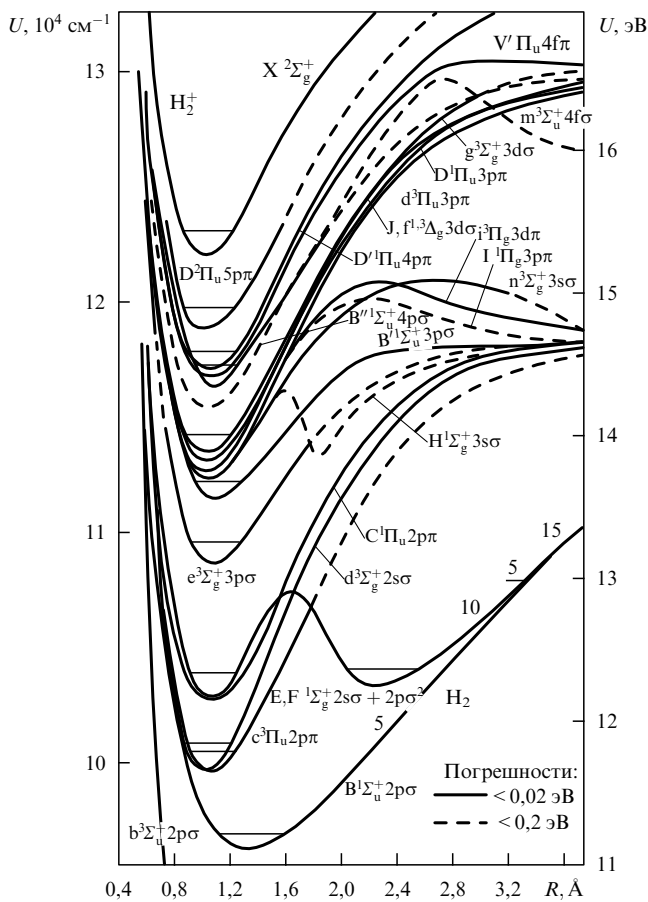


Рис. 19. Потенциальные кривые для взаимодействия двух атомов водорода, а также протона и атома водорода

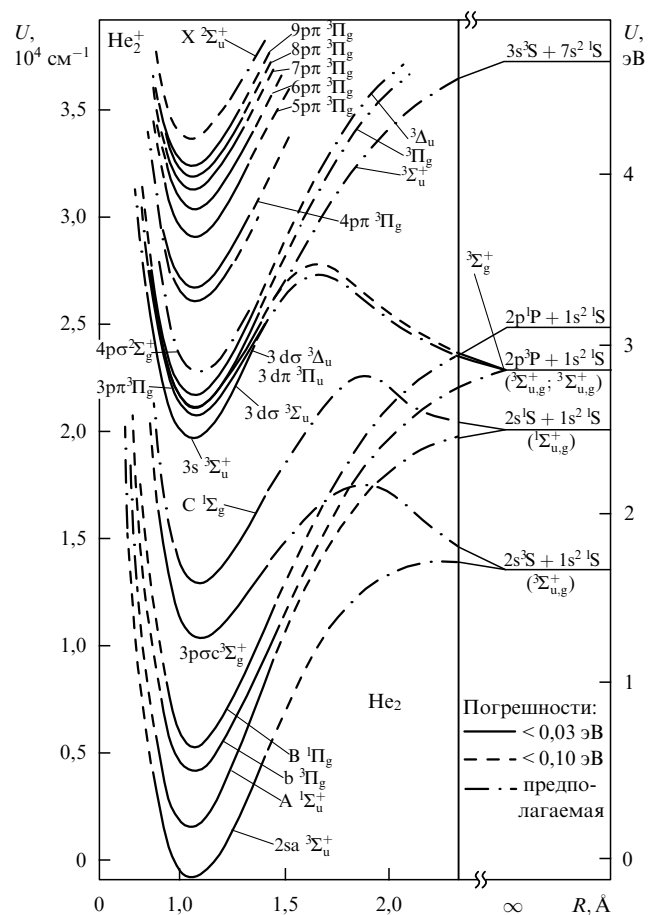


Рис. 20. Потенциальные кривые для взаимодействия двух возбужденных атомов гелия

ношение имеет место и в случае отрицательного иона димера:

$$EA(X_2) + D(X_2) = D(X_2^-) + EA(X), \quad (13)$$

где EA — энергия сродства к электрону для атомной частицы, указанной в скобках. В этом случае левая и правая части соотношения представляют собой энергию, затрачиваемую на разложение отрицательного иона

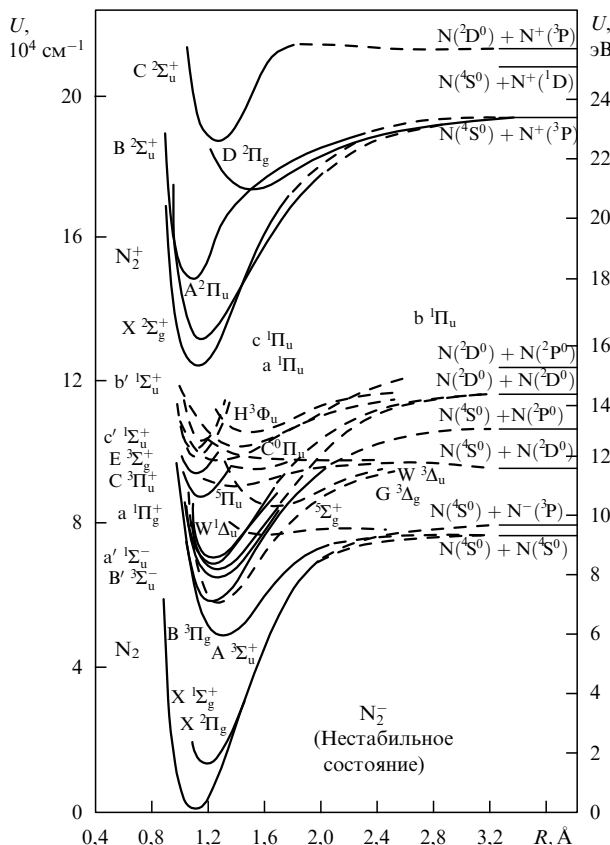


Рис. 21. Электронные термы для димера азота и его молекулярного иона

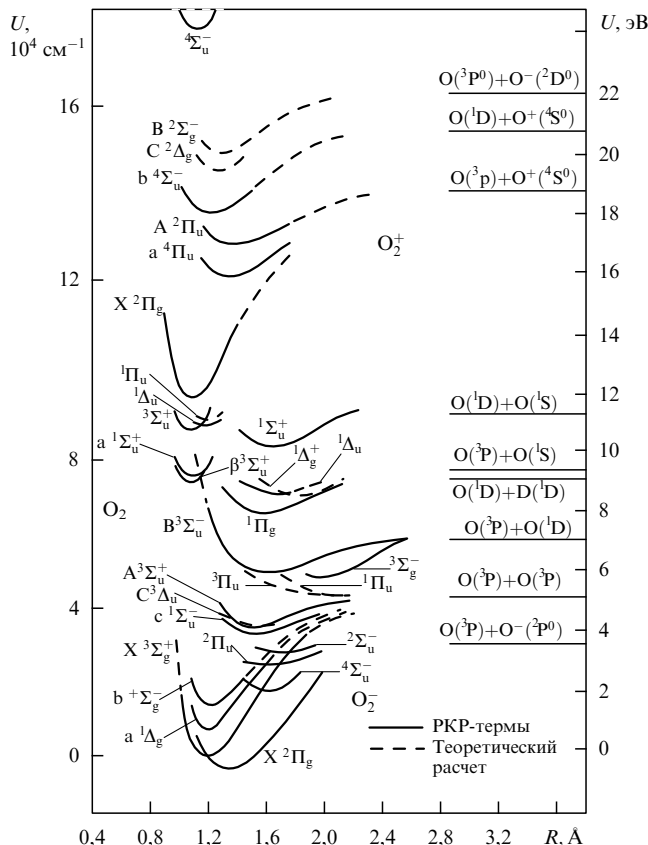


Рис. 22. Электронные термы для димера кислорода и его молекулярных ионов

Таблица 5. Излучательные времена жизни для нижних электронно-возбужденных состояний ряда димеров (τ), находящихся в основном колебательном состоянии

Димер	Терм основного состояния	Нижнее возбужденное состояние		τ , нс
		Терм	T_e , cm^{-1}	
As ₂	X ¹ Σ_g^+	c ³ Σ_u^+	14495	$1,2 \times 10^4$
Au ₂	X ¹ Σ_g^+	a ³ Σ_u^+	16680	75
Br ₂	X ¹ Σ_g^+	A ³ Π_u	13320	4×10^3
Cd ₂	X ¹ Σ_g^+	A _u ⁰⁺	30910	840
H ₂	X ¹ Σ_g^+	B ¹ Σ_u^+	91700	3,5
N ₂	X ¹ Σ_g^+	A ³ Σ_u^+	50203	2×10^9
O ₂	X ³ Σ_g^-	c ¹ Δ_g	7923	3×10^{12}
Ti ₂	X ³ Δ_g	³ Π_u	10480	5×10^3
Xe ₂	X ¹ Σ_g^+	A _{1u}	63089	170

димера на электрон и два атома, если эту операцию осуществить двумя разными способами.

Потенциал ионизации димеров (см. табл. 7) может быть найден классическим способом при анализе ионизации димера электронным ударом. В этом случае измерение энергии налетающего электрона после столкновения при заданной начальной его энергии, а также измерение энергии освобожденного электрона позволяют определить энергию, затрачиваемую на ионизацию, т.е. потенциал ионизации димера. Этот метод имеет свои недостатки. Во-первых, он дает так называемый

вертикальный потенциал ионизации. Действительно, в процессе перехода с участием электронов ядра не успевают изменить своего положения, т.е. расстояние между ядрами сохраняется при этом переходе. Если равновесные расстояния для молекулы и молекулярного иона различны, вертикальный потенциал ионизации может отличаться от его реального значения, которое мы определяем как энергию перехода между основными колебательными состояниями для димера и его молекулярного иона. Во-вторых, ширина функции распределения налетающих электронов по энергиям обычно составляет несколько сотых долей электрон-вольта. Хотя она и может быть несколько улучшена за счет потери интенсивности пучка путем обрезания хвостов функции распределения, это ограничивает точность результата, которая для измерений такого рода обычно оценивается в десятую долю электрон-вольта.

Более точный способ измерения потенциала ионизации димера связан с анализом ридберговских состояний димера. Тогда анализируются переходы, приводящие к образованию сильно возбужденной молекулы, которую можно описать как связанное состояние молекулярного иона и электрона, находящегося на сильно возбужденной орбите. При близости таких возбужденных состояний к границе непрерывного спектра разность энергий соседних возбужденных состояний составляет $2Ry/(n - \delta)^3$, где $Ry = 13,605 \text{ эВ}$ — постоянная Ридберга, выраженная в соответствующих единицах, n — номер возбужденного состояния, δ — квантовый дефект для данной группы состояний. Сравнение энергий перехода в несколько

Таблица 6. Параметры молекулярных ионов димеров в основном состоянии

Ион	Терм	$\omega_e, \text{см}^{-1}$	$\omega_e x_e, \text{см}^{-1}$	$r, \text{Å}$	$B_e, \text{см}^{-1}$
Ag ₂ ⁺	X ² Σ _g ⁺	118	0,05	2,8	0,040
Ag ₂ ⁻	X ² Σ _u ⁺	145	0,9	2,6	0,046
Al ₂ ⁺	X ² Σ _g ⁺	178	2,0	3,2	0,122
Al ₂ ⁻	X ⁴ Σ _g ⁻	335	—	2,65	0,178
Ar ₂ ⁺	X ² Σ _u ⁺	308,9	1,66	2,43	0,143
As ₂ ⁺	X ² Σ _g ⁺	430	—	1,9	0,125
B ₂ ⁺	X ² Σ _g ⁺	357	—	4,15	0,181
Be ₂ ⁺	X ² Σ _u ⁺	502	4,2	2,23	0,752
Be ₂ ⁻	X ² Σ _g ⁺	620	—	2,3	—
Bi ₂ ⁺	X ² Π _g	143,4	0,18	—	—
Bi ₂ ⁻	X ² Π _g	152	0,53	2,83	0,020
Br ₂ ⁺	X ² Π _g	376	1,13	2,3	0,088
Br ₂ ⁻	X ² Σ _u ⁺	178	0,88	2,81	0,054
C ₂ ⁺	X ⁴ Σ _g ⁻	1351	12,1	1,41	1,41
C ₂ ⁻	X ² Σ _g ⁺	1781	11,7	1,27	1,746
Ca ₂ ⁺	X ² Σ _u ⁺	119	—	3,7	0,053
Cl ₂ ⁺	X ² Π _g	645,6	3,02	1,88	0,265
Cl ₂ ⁻	X ² Σ _u ⁺	277	1,8	—	—
Cs ₂ ⁺	X ² Σ _g ⁺	32,4	0,051	4,44	0,013
Cs ₂ ⁻	X ² Σ _u ⁺	28,4	0,042	4,8	0,011
Cu ₂ ⁺	X ² Σ _g ⁺	188	0,75	2,35	0,096
Cu ₂ ⁻	X ² Σ _u ⁺	196	0,7	2,34	0,097
F ₂ ⁺	X ² Π _g	1073	9,13	1,32	1,015
F ₂ ⁻	X ² Σ _g ⁺	475	5,1	1,92	0,47
Ga ₂ ⁺	X ² Σ _g ⁺	108	—	3,24	0,046
Ga ₂ ⁻	X ⁴ Σ _g ⁻	197	—	2,56	0,074
Ge ₂ ⁺	X ⁴ Σ _g ⁻	256	—	2,32	0,086
H ₂ ⁺	X ² Σ _g ⁺	2323	67,5	1,06	30,21
He ₂ ⁺	X ² Σ _g ⁺	1698,5	35,3	1,08	7,21
Hg ₂ ⁺	X ² Σ _u ⁺	91,6	0,301	2,8	0,021
I ₂ ⁺	X ² Π _g	243	—	2,58	0,040
K ₂ ⁺	X ² Σ _g ⁺	73,4	0,2	4,6	0,042
Kr ₂ ⁺	X ² Σ _u ⁺	178	0,82	2,8	0,051
Li ₂ ⁺	X ² Σ _g ⁺	263,1	1,61	3,12	0,49
Li ₂ ⁻	X ² Σ _u ⁺	233,1	1,92	2,8	0,516
N ₂ ⁺	X ² Σ _g ⁺	2207	16,2	1,12	1,932
Na ₂ ⁺	X ² Σ _u ⁺	120,8	0,46	3,54	0,113
Ne ₂ ⁺	X ² Σ _u ⁺	586	5,4	1,75	0,554
Ni ₂ ⁺	X ⁴ Σ _u ⁻	180	—	1,97	0,148
O ₂ ⁺	X ² Π _g	1905	16,3	1,12	1,689
O ₂ ⁻	X ² Π _g	1090	10	1,35	1,12
P ₂ ⁺	X ² Π _u	672	2,74	1,98	0,276
P ₂ ⁻	X ² Π _g	640	—	1,98	0,277
Pb ₂ ⁻	X ² Π _g	129	0,2	2,81	0,021
Rb ₂ ⁺	X ² Σ _g ⁺	44,5	—	4,8	0,017
Rb ₂ ⁻	X ² Σ _u ⁺	28,3	—	4,8	0,017
S ₂ ⁺	X ² Π _u	806	3,33	1,82	0,318
S ₂ ⁻	X ² Π _u	601	2,16	1,8	0,32
Se ₂ ⁺	X ² Π _u ⁺	450	—	2,07	0,10
Se ₂ ⁻	X ² Π _g	330	0,86	—	—
Si ₂ ⁺	X ² Π _u	528	—	2,19	0,25
Sn ₂ ⁻	X ² Π _g	200	0,7	2,66	0,040
Str ₂ ⁺	X ² Σ _u ⁺	86	0,54	3,9	0,025
Xe ₂ ⁺	X ² Σ _g ⁺	123	0,63	3,25	0,026

Таблица 7. Энергетические параметры молекулярных ионов димеров: потенциал ионизации димера $I(X_2)$, энергии диссоциации положительного $D_0(X_2^+)$ и отрицательного $D_0(X_2^-)$ ионов димера, энергия сродства димера к электрону $EA(X_2)$

X ₂	$I(X_2), \text{эВ}$	$D_0(X_2^+), \text{эВ}$	$D_0(X_2^-), \text{эВ}$	$EA(X_2), \text{эВ}$
Ag ₂	7,66	1,69	1,37	1,03
Al ₂ [*]	4,84	1,4	2,4	1,1
Ar ₂	14,5	1,23	нет	нет
As ₂	9,64	4,11	2,7	0,1
At ₂	8,3	2,4	—	—
Au ₂ [*]	9,2	0,02	1,9	1,94
B ₂ [*]	8,8	1,9	4,2	1,7
Be ₂	7,45	1,9	2,8	0,4
Bi ₂	7,44	1,89	2,8	1,27
Br ₂	10,52	2,96	1,2	2,55
C ₂	12,15	5,3	8,5	3,27
Ca ₂	5,2	1,04	—	—
Cl ₂	11,50	3,95	1,26	2,38
Co ₂	6,0	2,75	1,35	1,11
Cr ₂	6,8	1,8	0,17	—
Cs ₂	3,76	0,61	0,45	0,47
Cu ₂	7,90	1,8	1,57	0,84
D ₂	15,467	2,692	—	—
F ₂	15,47	3,34	1,3	3,08
Fe ₂	6,3	2,7	1,6	0,90
Ga ₂ [*]	6,5	1,27	2,1	1,2
Ge ₂ [*]	7,2	2,91	—	—
H ₂	15,426	2,650	—	—
He ₂	22,22	2,47	2,06	—
Hg ₂	9,4	0,96	—	—
I ₂ [*]	9,3	1,92	1,05	2,55
K ₂	4,06	0,81	—	0,49
Kr ₂	12,97	1,15	—	нет
Li ₂	5,14	1,28	0,88	0,7
Mg ₂ [*]	6,7	1,3	—	—
Mo ₂	6,2	5,0	—	—
Mn ₂	6,47	1,3	—	—
N ₂	15,581	8,713	—	нет
Na ₂	4,9	0,98	0,44	0,43
Nb ₂	6,37	5,87	—	—
Ne ₂	20,4	1,2	—	—
Ni ₂	7,43	2,35	1,81	0,93
O ₂	12,07	6,66	4,16	0,45
P ₂	10,56	5,0	4,8	0,59
Pb ₂	6,1	1,7	1,37	1,66
Pt ₂	8,7	3,26	2,91	1,9
Rb ₂	3,9?	0,75	0,5	0,50
Re ₂	—	—	—	1,57 [228]
S ₂	9,4	5,4	3,95	1,67
Sb ₂	8,7	3,2	—	—
Se ₂	8,9	4,4	—	1,94
Si ₂	7,4	3,24	3,3 [247]	2,19 [246]
Sn ₂	7,38	1,96	—	—
Sr ₂	4,74	1,1	—	—
Te ₂	8,2	3,5	—	1,92
Ti ₂	6,0	2,44	—	—
V ₂	6,36	3,14	—	—
Zn ₂	9,0	0,42	—	—

* Энергии в (12) и (13) различаются не более чем 0,2 эВ

высоковозбужденных состояний димера позволяет определить как потенциал ионизации молекулы, так и квантовый дефект состояния. Точность определения потенциала ионизации в этом случае достаточно высока и в лучших случаях составляет величину меньше тысячной доли электрон-вольта.

Наиболее точный метод определения энергии сродства димеров к электрону носит название метода фотоэлектронной спектроскопии и строится тем же способом, что и при нахождении энергии сродства атомов к электрону. Именно, пучок атомов и молекул, содержащий отрицательные ионы, пересекается лазерным пучком, взаимодействие с которым может привести к фототрыву электрона от отрицательного иона димера. При фиксированной энергии фотона измеряется энергия образованных электронов, вылетающих под определенным углом к пучку. Разность этих энергий дает энергию сродства димера к электрону. Альтернативный способ определения энергии сродства к электрону связан с построением зависимости интенсивности сигнала от энергии фотонов, которая плавно меняется в этом методе. Порог появления сигнала, получаемый путем аппроксимации измеренной зависимости, дает энергию сродства димера к электрону. Естественно, аппроксимация сигнала у порога должна учитывать припороговую зависимость для сечения фотораспада отрицательного иона. Данные методы позволяют определить энергию сродства димеров к электрону (см. табл. 7) с хорошей точностью.

7. Заключение

Таким образом, ревизия информации по параметрам димеров и методам получения этой информации показывает, что в последнее десятилетие достигнут заметный прогресс в измерении спектроскопических параметров димеров металлов за счет использования пучковых методов для их получения и возбуждения. В остальных случаях наблюдается медленное улучшение точности и достоверности данных на основе традиционных подходов и методик.

Список литературы

- Huber K P, Herzberg G *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand, 1979). Русский перевод: Хюбер К П, Герцберг Г *Константы двухатомных молекул* (М.: Мир, 1984)
- Smirnov B M, Yatsenko A S *Reviews of Plasma Chemistry* (Ed. B M Smirnov) (New York: Consultant Bureau, 1993, 1994) Vol. 1, p. 31
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ* Т. 1–4 (М.: Наука, 1979–1983)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика* (М.: Наука, 1989)
- Hund F Z. *Phys.* **36** 637 (1926)
- Mulliken R S *Rev. Mod. Phys.* **2** 60 (1930)
- Wigner E, Witmer E E Z. *Phys.* **51** 859 (1928)
- Mulliken R S *Rev. Mod. Phys.* **4** 1 (1932)
- Галицкий В М, Никитин Е Е, Смирнов Б М *Теория столкновений атомных частиц* (М.: Наука 1981)
- Birge R T, Sponer H *Phys. Rev.* **28** 259 (1926)
- Гейдон А *Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул* (М.: Изд-во иностр. лит., 1949)
- Aziz R A, Slaman M J *J. Chem. Phys.* **130** 187 (1989)
- Aziz R A, Slaman M J *J. Chem. Phys.* **92** 1030 (1990)
- Dham A K, Allnatt A R, Meath W J, Aziz R A *Mol. Phys.* **67** 1291 (1989)
- Dham A K et al. *Chem. Phys.* **142** 173 (1990)
- Beutel V et al. *J. Chem. Phys.* **98** 2699 (1993)
- Powers D E et al. *J. Chem. Phys.* **78** 2886 (1983)
- Динтрёдер В *Лазерная спектроскопия* (М.: Наука, 1985)
- Собельман И И *Введение в теорию атомных спектров* (М.: Наука, 1977)
- Крайнов В П, Смирнов Б М *Излучательные процессы в атомной физике* (М.: Высшая школа, 1983)
- Кузнецова Л А и др. *Вероятности оптических переходов двухатомных молекул* (М.: Наука, 1980)
- Madey A A, Stoicheff B P *Phys. Rev. A* **38** 3456 (1988)
- Kleman H, Lindkvist St *Ark. Fys.* **9** 385 (1954)
- Brown C M, Ginter M L *J. Mol. Spectrosc.* **69** 25 (1978)
- Simard B et al. *Chem. Phys. Lett.* **186** 415 (1991)
- Saito Y *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** 2024 (1989) part 2
- Cai M et al. *Chem. Phys.* **155** 233 (1991)
- Zhenwen F et al. *J. Chem. Phys.* **93** 8420 (1990)
- Sunil K, Jordan K *J. Phys. Chem.* **92** 2774 (1988)
- Kane D et al. *J. Chem. Phys.* **96** 6407 (1992)
- Cachoncinele G et al. *J. Chem. Phys.* **96** 6093 (1992)
- Conrad N et al. *Z. Phys. D* **16** 71 (1990)
- Herman P, Madej A, Stoicheff B *Chem. Phys. Lett.* **134** 209 (1987)
- Herring C et al. *J. Chem. Phys.* **101** 4561 (1994)
- Balasubramanian K *J. Mol. Spectrosc.* **121** 465 (1987)
- Yoo R, Rascis B, Berkowitz J J. *Chem. Phys.* **96** 6696 (1992)
- Bisher G, Morse M J. *Chem. Phys.* **95** 5646 (1991)
- Simard B, Hackett P J. *Mol. Spectrosc.* **142** 310 (1990)
- Das K, Balasubramanian K *J. Mol. Spectrosc.* **140** 280 (1990)
- Brazier C, Carrich P *J. Chem. Phys.* **96** 8684 (1992); **100** 7928 (1994)
- Hachey M, Karna S, Grein F *J. Phys. B* **25** 1119 (1992)
- Bruna P, Wright J *J. Phys. B* **23** 2194 (1990)
- Clements R, Barrow R *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **81** 625 (1985)
- Xi L et al. *Acta Opt. Sin.* **9** 140 (1989)
- Hugreve H *Chem. Phys. Lett.* **187** 479 (1991)
- Fisher I et al. *Chem. Phys.* **151** 295 (1991)
- Meng B, Bruna P, Wright J *J. Mol. Phys.* **79** 1305 (1993)
- Glownia J, Musewich J, Sorokin P *J. Chem. Phys.* **92** 3335 (1990)
- Balasubramanian K, Liao D *J. Chem. Phys.* **95** 3064 (1991)
- Polak M et al. *J. Chem. Phys.* **95** 3053 (1991)
- Barrow R et al. *J. Mol. Spectrosc.* **51** 428 (1984)
- Brand J et al. *J. Mol. Spectrosc.* **123** 84 (1987)
- Balasubramanian K *Chem. Phys.* **119** 41 (1988)
- Koenders B et al. *Chem. Phys. Lett.* **147** 310 (1988)
- Lawler K et al. *Chem. Phys. Lett.* **168** 168 (1990)
- Martinez F et al. *J. Phys. B* **24** 2765 (1991)
- Ishiwata T et al. *J. Mol. Spectrosc.* **151** 513 (1992)
- Zackrisson M *J. Mol. Spectrosc.* **163** 371 (1994)
- Xu L et al. *J. Chem. Phys.* **101** 3524 (1994)
- Donay M, Nietmann R, Bernath P *J. Mol. Spectrosc.* **131** 250, 261 (1988)
- Maier J, Rösslein M *J. Chem. Phys.* **88** 4614 (1988)
- Sasada H et al. *J. Chem. Phys.* **94** 2401 (1991)
- Prasad C, Bernath P *Astrophys. J.* **426** 812 (1994)
- Hofmann R, Harris D *J. Chem. Phys.* **85** 3749 (1986)
- Czaikowski M, Bobkowski R, Krause L *Phys. Rev. A* **40** 4338 (1989)
- Rodriguez G, Eden J *J. Chem. Phys.* **95** 5539 (1991)
- Wörmer J et al. *Chem. Phys. Lett.* **170** 419 (1990)
- Koenders B et al. *J. Chem. Phys.* **91** 6042 (1989)
- Tellinghuisen P, Guo B, Chakraborty D *J. Mol. Spectrosc.* **128** 268 (1988)
- Li L et al. *J. Chem. Phys.* **88** 4608 (1988)
- Zattropulos V et al. *Chem. Phys. Lett.* **179** 258 (1991)
- Иванов В С, Совков В Б *Онм. и спектроск.* **70** 51 (1991)
- Olmo A et al. *J. Mol. Spectrosc.* **145** 323 (1991)
- Ishiwata T, Kasai Y, Obi K *J. Chem. Phys.* **95** 60 (1991), **96** 5678 (1992)
- Choi J, Hardwick J *J. Mol. Spectrosc.* **137** 138 (1989)
- Bramle S, Hamilton P *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** 2009 (1990)
- Sappey A, Harrington J, Weisshaar J *J. Chem. Phys.* **91** 3854 (1989)
- Sappey A, Harrington J, Weisshaar J *Chem. Phys. Lett.* **204** 235 (1992)
- Sauseria G, Schaefer H *Chem. Phys. Lett.* **171** 501 (1990)
- Lessen D, Asher R, Brucat P *Chem. Phys. Lett.* **182** 412 (1991)

81. Casey S, Leopold D *J. Phys. Chem.* **97** 816 (1993)
82. Amiot C, Demtröder W, Vidal C *J. Chem. Phys.* **88** 5265 (1988), **89** 3993 (1988)
83. Yokoyama K, Baba M, Kato H *J. Chem. Phys.* **89** 1209 (1988)
84. Bhale G, Sasso A, Demtröder W *Chem. Phys. Lett.* **188** 376 (1992)
85. Смирнов А Д *Журн. прикладной спектроскоп.* **59** 479 (1993)
86. Suemitsu H, Kataura H, Seki K *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** 3425 (1993)
87. Kim B, Yoshinara K *Phys. Rev. Lett.* **73** 424 (1994)
88. Sappey A, Gemble T, Harrington J *J. Chem. Phys.* **88** 5243 (1988), **91** 3854 (1989)
89. McCaffrey J et al. *J. Chem. Phys.* **91** 92 (1989)
90. Page R H, Gudeman C *J. Chem. Phys.* **94** 35 (1991)
91. Sappey A, Gemble T, Harrington J *J. Appl. Phys.* **72** 5095 (1992)
92. Ram R, Jarman C, Bernath P *J. Mol. Spectrosc.* **156** 468 (1992)
93. Chutjan A, Alajajian S *Phys. Rev. A* **35** 4512 (1987)
94. Gordon M, Truhlar D *Theor. Chem. Acta* **71** 1 (1987)
95. Sakai T et al. *J. Phys. B* **21** 229 (1988)
96. Watts J, Bartlett R *J. Chem. Phys.* **95** 6652 (1991)
97. Dhar S, Kestner N *Phys. Rev. A* **38** 1111 (1988)
98. Leopold D G et al. *J. Chem. Phys.* **88** 3780 (1988)
99. Mitsumi T, Hiroshi T *J. Chem. Phys.* **88** 1828 (1988)
100. Баринов С В и др. *Тепл. выс. темп.* **27** 1047 (1989)
101. Shim I, Mandik K, Gingerich K *J. Phys. Chem.* **95** 5435 (1991)
102. Balasubramanian K *J. Phys. Chem.* **94** 7764 (1990)
103. Balasubramanian K *J. Mol. Spectrosc.* **123** 228 (1987)
104. Andzelm J, Russo N, Salahub R *J. Chem. Phys.* **87** 6562 (1987)
105. Bruna P, Grein F *Mol. Phys.* **74** 1133 (1991)
106. Kwok T, Dalgarno A, Rosen A *Phys. Rev. A* **32** 646 (1985)
107. Glab W L, Hessler J *Phys. Rev. A* **35** 2102 (1987)
108. Guberman S, Dalgarno A *Phys. Rev. A* **45** 2784 (1992)
109. Ajello J, Shemansky D *Astrophys. J.* **407** 820 (1993)
110. Basterrechea F et al. *Mol. Phys.* **81** 1435 (1994)
111. Freund R, Shrivane J, Crosswhite H *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** 235 (1985)
112. Pratt S, Dehmer P, Dehmer J *J. Chem. Phys.* **92** 262 (1990)
113. Jungen C, Dabrowski I, Herzberg G, Vervloet M *J. Mol. Spectr.* **153** 11 (1992)
114. Knowles P et al. *Mol. Phys.* **85** 243 (1995)
115. Hill P *Phys. Rev. A* **40** 5006 (1989)
116. Ginter D, Ginter M *J. Mol. Spectrosc.* **138** 29 (1989)
117. Yarkony D *J. Chem. Phys.* **90** 7164 (1989)
118. Schlauf M et al. *J. Chem. Phys.* **90** 4630 (1989)
119. Balasubramanian K, Das K, Liao D *Chem. Phys. Lett.* **195** 487 (1992)
120. Koperski J, Atkinson J, Krause L *Can. J. Phys.* **72** 1070 (1994)
121. Donovan R et al. *Chem. Phys. Lett.* **122** 612 (1985)
122. Hoy A, Jaywant S, Brand J *Mol. Phys.* **60** 749 (1987)
123. Mason S, Tuckett R *Chem. Phys. Lett.* **160** 575 (1989)
124. Li J, Balasubramanian K *J. Mol. Spectrosc.* **138** 162 (1989)
125. Lipson S, Hoy A, McDonald N *Chem. Phys. Lett.* **168** 25 (1990)
126. Lipson S, Hoy A, McDonald N *Chem. Phys.* **140** 187 (1990)
127. Gerstknorn S, Luc P, Le Roy R *Can. J. Phys.* **69** 1299 (1991)
128. Suwaiyan A, Mastomarinio J, Klein U *Chem. Phys. Lett.* **192** 581 (1992)
129. Голикова Е В и др. *Опт. и спектроскоп.* **75** 1211 (1993)
130. Balasubramanian K, Li J *J. Chem. Phys.* **88** 4979 (1988)
131. Bicchii P, Marinelli C, Bernheim R *J. Chem. Phys.* **97** 8809 (1992)
132. Ross A et al. *J. Phys. B* **19** L145 (1986)
133. Li L et al. *J. Chem. Phys.* **93** 8452 (1990); *Chem. Phys. Lett.* **179** 417 (1991)
134. Kowalczyk P, Katern A, Engelke F *Z. Phys. D* **17** 47 (1990); *Chem. Phys. Lett.* **146** 325 (1988)
135. Jong G et al. *J. Mol. Spectrosc.* **154** 229, 324 (1992)
136. Allegrini M et al. *Nuovo Cim. D* **10** 721 (1993)
137. La Rocque P et al. *J. Chem. Phys.* **84** 6627 (1986)
138. Ediger M, Eden J *Chem. Phys. Lett.* **126** 158 (1986), *J. Chem. Phys.* **85** 1757 (1986)
139. Логинов А В, Соловьева Г С *Опт. и спектроскоп.* **63** 449 (1987), **76** 396 (1994)
140. Geohegan D, Eden J *J. Chem. Phys.* **89** 3410 (1988)
141. Giesel W et al. *J. Phys. B* **24** 4203 (1991)
142. Barakat B et al. *J. Mol. Spectrosc.* **116** 271 (1986)
143. Hemmerling B et al. *Z. Phys. D* **5** 165 (1987)
144. Schwarz M et al. *J. Chem. Phys.* **89** 5460 (1988)
145. Kiyashi I, Shunji K, Hajeme K *J. Chem. Phys.* **95** 8803 (1991)
146. Lipton C et al. *J. Mol. Spectrosc.* **151** 159 (1992)
147. Roche A, Jungen C *J. Chem. Phys.* **98** 3637 (1993)
148. Yiannopoulou A et al. *J. Chem. Phys.* **101** 3581 (1994)
149. Bauschlicher C et al. *J. Chem. Phys.* **92** 5377 (1990)
150. Lauferwald H, Radermann K Ber. Bunsenges *Phys. Chem.* **96** 1273 (1992)
151. Kirkwood A et al. *J. Phys. Chem.* **95** 2644 (1991)
152. Von Niessen W *J. Chem. Phys.* **85** 337 (1986)
153. Sharpe S, Johnson P *J. Chem. Phys.* **85** 4943 (1986)
154. Ronchin J Y, Lounay F *J. Mol. Spectrosc.* **134** 390 (1989)
155. Roux F et al. *J. Mol. Spectrosc.* **136** 205 (1989)
156. Ubachs W et al. *Chem. Phys.* **130** 1 (1989)
157. Kam A et al. *Phys. Rev. A* **40** 1279 (1989)
158. McCormack E et al. *Phys. Rev. A* **44** 3007 (1991)
159. Lin L, Su C, Armentrout P *Chem. Phys. Lett.* **180** 168 (1991)
160. Scholl T, Taylor A, Holt R, Rosner S *J. Mol. Spectrosc.* **152** 398 (1992)
161. Huber K et al. *J. Chem. Phys.* **98** 4471 (1993)
162. Erman P et al. *J. Phys. B* **26** 4483 (1993)
163. Babaky O, Hussein K *Can. J. Phys.* **67** 912 (1989)
164. Rafi M, Ahmed K, Khan I, Husain M *Nuovo Cim. D* **13** 455 (1991)
165. Da X, Ueda K, Takamura H *Rev. Laser Eng.* **10** 476 (1991)
166. Borgas C, Vialle J, Broyer M *Phys. Rev. Lett.* **64** 1223 (1991)
167. Barrow R et al. *Chem. Phys. Lett.* **183** 94 (1991)
168. Fellows C et al. *Z. Phys.* **32** 321 (1995)
169. Клягина А и др. *Журн. структ. химии* **28** 39 (1987)
170. James A et al. *J. Chem. Phys.* **99** 8504 (1993), **101** 4485 (1994)
171. Walter W, Schaller U, Langhoff H *J. Chem. Phys.* **83** 1667 (1985)
172. Kim S et al. *Phys. Rev. A* **39** 4906 (1989); *J. Chem. Phys.* **95** 3887 (1991), **96** 1016 (1992)
173. Bauschlicher C, Patridge H, Langhoff S *Chem. Phys. Lett.* **195** 360 (1992)
174. Chung S, Lin C, Edward L *Phys. Rev. A* **39** 2367 (1989)
175. Darvesh K, Fricker P, Boyd R *Chem. Phys.* **154** 99 (1991)
176. Yokelson R, Lipert R, Chupka W *J. Chem. Phys.* **97** 6144, 6153 (1992)
177. De Brouckere G, Feiler D, Bion J *J. Phys. B* **27** 1657 (1994)
178. Howe J, Ashfold M, Hudgens J *J. Chem. Phys.* **101** 833 (1994)
179. Баринов С В и др. *Опт. и спектроскоп.* **66** 477 (1989)
180. Berg L et al. *Phys. Scripta* **52** 1047 (1994)
181. Balasubramanian K *J. Chem. Phys.* **89** 6310 (1988)
182. Balasubramanian K *J. Chem. Phys.* **87** 6573 (1987)
183. Taylor S, Lemura G *J. Chem. Phys.* **89** 5517 (1988)
184. Amiot C, Crozet P, Verges J *J. Chem. Phys.* **93** 8591 (1990)
185. Spiegelmann F, Pavolini D, Daudey J *J. Phys. B* **22** 2465 (1989)
186. Cline R, Miller J, Heizen D *Phys. Rev. Lett.* **73** 632 (1994)
187. Illas F, Rubio J, Canellas J *J. Chem. Phys.* **93** 2603 (1990)
188. Balasubramanian K, Das K *J. Chem. Phys.* **95** 2568 (1991)
189. Toshiaki M, Takahiro K *J. Chem. Phys.* **83** 3798 (1985)
190. Liao C, Ng C *J. Chem. Phys.* **84** 778 (1986)
191. Ramanamma C, Mahajan C *J. Mol. Spectrosc.* **145** 308 (1991)
192. Yoo R, Ruscic B, Berkowitz J *J. Chem. Phys.* **99** 8445 (1993)
193. Fursova V et al. *Chem. Phys. Lett.* **116** 317 (1985)
194. Jaworska M, Nowakowski J *Acta Phys. Pol. A* **74** 223 (1988)
195. Wang L S *Chem. Phys. Lett.* **158** 297 (1989)
196. Stolyarov A et al. *J. Mol. Spectrosc.* **137** 251 (1989)
197. Balasubramanian K *J. Chem. Phys.* **91** 5166 (1989)
198. Bhanuprakash K, Hirsh G, Buenker R *Mol. Phys.* **72** 1185 (1991)
199. Fink E et al. *Can. J. Phys.* **72** 919 (1994)
200. Bauschlicher C, Langhoff S *J. Chem. Phys.* **87** 2919 (1987)
201. Lüthi H, McLean A *Chem. Phys. Lett.* **135** 352 (1987)
202. Kitsopoulos T et al. *J. Chem. Phys.* **95** 1441 (1991)
203. Pacchioni G *Mol. Phys.* **55** 211 (1985)
204. Ho J, Polak M, Lineberger W *C. J. Chem. Phys.* **96** 144 (1992)
205. Bordas C et al. *Chem. Phys. Lett.* **193** 539 (1992)
206. Pardo A et al. *Opt. Pure y Appl.* **21** 147 (1988)
207. Babaky O, Hussein K *Can. J. Phys.* **69** 57 (1991)
208. Martinez E et al. *J. Phys. B* **26** 2777 (1993)
209. Bauschlicher C et al. *J. Chem. Phys.* **95** 1057 (1991)
210. Arrington G et al. *J. Chem. Phys.* **97** 7087 (1992)
211. Nagvi A *J. Chem. Phys.* **82** 2217 (1985)

212. Фурсова В Д и др. *Изв. АН СССР, сер. химич.* № 9 2032 (1985)
213. Spain E, Behm J, Morse M J. *J. Chem. Phys.* **96** 2511 (1992)
214. Hu Z D et al. *J. Chem. Phys.* **97** 8811 (1992)
215. Dehmer P, Pratt S, Dehmer J J. *Phys. Chem.* **91** 2593 (1987)
216. Tsukiyama K, Tsukakoshi M, Kasuya T J. *Mol. Spectrosc.* **151** 312 (1992)
217. Герасимов Г Н и др. *УФН* **162** (5) 123 (1992)
218. Pibel C, Yamanouchi K, Tsuchiya S J. *J. Chem. Phys.* **100** 6153 (1994)
219. Green D, Wallace S J. *J. Chem. Phys.* **100** 6129 (1994)
220. Гуздев Г И *Изв. АН СССР, сер. химич.* № 1 87 (1989)
221. Kedzierski W, Atkinson J, Krause L. *Chem. Phys. Lett.* **181** 427 (1991)
222. Kedzierski W, Atkinson J, Krause L. *Chem. Phys. Lett.* **200** 103 (1992)
223. Balasubramanian K, Ravimohan C J. *J. Chem. Phys.* **92** 3659 (1990)
224. Arrington C et al. *J. Chem. Phys.* **98** 1398 (1994)
225. Drzaic P C, Marks J, Brauman J I, in *Gas Phase Ion Chemistry* (Ed. M T Bowers) (Orlando: Academic Press, 1984) p. 167
226. McHugh K M et al. *J. Chem. Phys.* **91** 3792 (1989)
227. Leopold D G, Lineberger W C J. *J. Chem. Phys.* **85** 51 (1986)
228. Leopold D G, Millre T M, Lineberger W C J. *Am. Chem. Soc.* **108** 178 (1986)
229. Ho J, Ervin K M, Lineberger W C J. *J. Chem. Phys.* **93** 6987 (1990)
230. Leopold D G, Ho J, Lineberger W C J. *J. Chem. Phys.* **86** 1715 (1987)
231. Snodgrass J G et al. *J. Phys. Chem.* **93** 1249 (1989)
232. Snodgrass J G et al. *Chem. Phys. Lett.* **122** 352 (1985)
233. Nimlos M R, Harding L B, Ellison G B J. *J. Chem. Phys.* **87** 5116 (1987)
234. Moran S, Ellison G B J. *J. Phys. Chem.* **92** 1794 (1988)
235. Gantefor G et al. *Z. Phys. D* **9** 253 (1988)
236. Travers M J, Cowles D C, Ellison G B. *Chem. Phys. Lett.* **164** 449 (1989)
237. Ervin K M, Lineberger W C J. *J. Phys. Chem.* **95** 1167 (1991)
238. Kisopoulos T M et al. *J. Chem. Phys.* **95** 1441 (1991)
239. Dai D, Balasubramanian K J. *J. Chem. Phys.* **98** 7098 (1993)
240. Yoo R K, Ruscic B, Berkowitz J J. *J. Chem. Phys.* **96** 6696 (1992)
241. Wang L S et al. *J. Chem. Phys.* **93** 6310 (1990)
242. Dyke J M et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **82** 637 (1986)
243. Amiot C J. *J. Chem. Phys.* **93** 8591 (1990)
244. Beutel V et al. *J. Chem. Phys.* **98** 2699 (1993)
245. Page R H, Gudeman C S J. *J. Chem. Phys.* **94** 39 (1991)
246. Winstead C B, Paukstis S J, Gole J L. *Chem. Phys. Lett.* **237** 81 (1995)
247. Boo B H, Armantrout P B J. *Am. Chem. Soc.* **109** 3549 (1987)

Properties of dimers

B.M. Smirnov

*Institute of High Temperature, Russian Academy of Sciences,
ul. Izhorskaya 13/19, 127412 Moscow, Russia
Tel./Fax (7-095) 190-42 44
E-mail: post@ufn.msk.su*

A.S. Yatsenko

*Institute of Automation and Electrometry of Siberian Branch
of Russian Academy of Sciences, 630090, Novosibirsk, Russia
Tel. (7-383) 239-93 56*

Current spectroscopic data on dimers (molecules consisting of two similar atoms) and their ions are presented and analysed. Methods for obtaining such data are discussed.

PACS numbers: 33.15.-e, 33.20.-t

Bibliography — 247 references

Received 27 July 1995