

ОТНОСИТЕЛЬНО ИНТЕРКОМБИНАЦИОННОГО
ПЕРЕХОДА МОЛЕКУЛЫ N_2

И. Ковач

Показано, что при обработке экспериментальных данных с помощью новых исправленных формул для распределения интенсивности линий полосы 7—0 перехода $B' \ ^3\Sigma_u^- \leftarrow X' \ ^1\Sigma_g^+$ молекулы N_2 расхождение между теоретическими и экспериментальными результатами исключается.

Проблема вычисления распределения интенсивности интеркомбинационных переходов впервые рассмотрена в работе Шлаппа^[1]. Им получены формулы для сил осцилляторов линий переходов $^1\Sigma^- \ ^3\Sigma$, $^1\Sigma^- \ ^3\Pi$ (a), $^1\Sigma^- \ ^3\Pi$ (b), $^1\Sigma^- \ ^3\Delta$ (a), $^1\Sigma^- \ ^3\Delta$ (b) с учетом спин-орбитального взаимодействия. Формулы для сил осцилляторов ряда других интеркомбинационных переходов получены Ван Флеком^[2] ($^1\Delta^- \ ^3\Sigma$), Будо^[3] [$^1\Sigma^- \ ^3\Pi$ (a—b)], Ковачом^[4] ($^1\Sigma^- \ ^3\Delta$ (a—b)), $^1\Pi^- \ ^3\Delta$ (a—b), а для всех остальных переходов в монографии Ковача^[5].¹ Кроме того, Ван Флеком^[2] и Чию^[6] показано, что в случае переходов $^1\Delta^- \ ^3\Sigma$ и $^1\Pi^- \ ^3\Pi$ (a), $^1\Pi^- \ ^3\Pi$ (b) соответственно, учет магнитно-дипольных переходов независимо от свойств симметрии приводит к тем же результатам, что и спин-орбитальное взаимодействие. Вышеупомянутые формулы в большинстве случаев приводят к хорошему согласию с экспериментальными данными. Однако в случае Σ -термов одинаковой симметрии, особенно в случае перехода $^1\Sigma^- \ ^3\Sigma^-$ молекулы O_2 , Шлапп^[1] нашел значительное несогласие между результатами вычислений и экспериментальными результатами Чайльда и Мекке^[7]. Позднее расхождения найдены также в случае Σ -термов разной симметрии (для перехода $^1\Sigma^+ \ ^3\Sigma^-$ молекулы N_2 — Тильфордом, Ван дер Слайсом и Вилькинсоном^[8]; молекулы SO — Колином^[9]; молекулы HCP — Джонсом, Шэрвеллом и Тайлером^[10]).

В поисках причин этих расхождений в случае переходов между Σ -термами одинаковой симметрии Шлапп^[1] и позднее Тильфрод и др.^[8] получили новые формулы для интенсивностей с учетом эффектов спин-спинового взаимодействия. Однако в случае переходов Σ -термами разной симметрии для интерпретации расхождений между экспериментальными и теоретическими результатами учет только спин-спинового взаимодействия недостаточен.

Наконец, Уотсон^[12] показал, что Шлапп в своей работе^[1] допустил ошибку в учете относительных фаз двух электрических моментов переходов $^1\Sigma^\pm \ ^3\Sigma^\mp$, и поэтому его результаты ошибочны. Эта ошибка в фазах повторяется в работе^[8], и, следовательно, приведенные там измененные формулы также неверны. Уотсон^[12] исправил формулу Шлаппа, а Ковач^[5] дал исправленную формулу работы^[8], учитывающую изменение спин-спинового взаимодействия.

¹ Буквы a, b и a—b в скобках указывают на принадлежность соответствующего термина к случаям Гунда a, b и промежуточному случаю между a и b.

В литературе ошибочные формулы работы [8] несправедливо приписываются автору этой статьи (Уотсон [12], Даглесс и Джонс [13], Колин и Джонс [14]), в то время как полученные в [5] исправленные формулы имеют вид, указанный в табл. 1, где

$$U^\pm(J) = \frac{\lambda}{B} - 1 \pm \sqrt{2 \frac{\lambda}{B} \left(\frac{\lambda}{2B} - 1 \right) + (2J + 1)^2}, \quad (1)$$

B — вращательная постоянная термина ${}^3\Sigma$, $\lambda = \frac{3\epsilon}{2}$, ϵ — постоянная спин-спинового взаимодействия, $\rho = \frac{B}{\sqrt{2}A}$, A и B — линейные комбинации компонентов электрических моментов перехода (см. Шлапп [1]). Формулы табл. 1 значительно отличаются от формул Шлаппа, исправленных Уотсоном, при условии ϵ или $\lambda \gg B$, которое соответствует переходу термина ${}^3\Sigma$ от случая b к случаю a по Гунду.

Тильфорд и др. [8] применили свои неправильные формулы к интенсивности полосы $7-0$ перехода $B' {}^3\Sigma_u^- \leftarrow X {}^1\Sigma_g^+$ молекулы N₂ и показали, что, хотя для 8R -, Q - и 0P -ветвей вычисленные интенсивности согласуются с наблюдаемыми, теория дает почти в два раза завышенное значение интенсивности, суммы 0P - и 0R -ветвей, измеренной совместно вследствие их наложения. Однако если использовать формулы табл. 1 или исправленные формулы Уотсона (в случае молекулы N₂, $\frac{\lambda}{B} = 0.48$

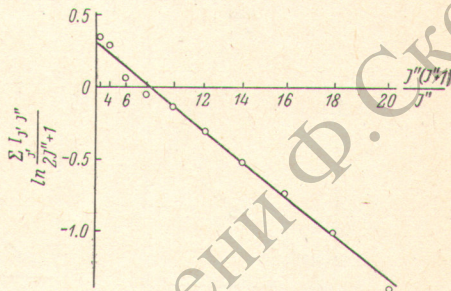


Рис. 1. Величина $\frac{hc}{kT} F_{J''} + \text{const}$ как функция $J''(J'' + 1)$.

Таблица 1

Формулы распределения интенсивности для переходов

${}^1\Sigma - {}^3\Sigma$

$\Lambda' - \Lambda''$	$\Lambda'' - \Lambda'$	${}^1\Sigma^\pm - {}^3\Sigma^\mp$	$\Lambda' - \Lambda''$	$\Lambda'' - \Lambda'$	${}^1\Sigma^\pm - {}^3\Sigma^\pm$
${}^0P(J)$	${}^8R(J-1)$	$\frac{J [2(J+1) + \rho U^-(J)]^2}{2 [4J(J+1) + U^-(J)^2]}$	$PQ(J)$	$RQ(J)$	$\frac{2J(J+1)(2J+1)}{4J(J+1) + U^-(J)^2}$
${}^0R(J)$	${}^0P(J+1)$	$\frac{(J+1) [2J - \rho U^-(J)]^2}{2 [4J(J+1) + U^-(J)^2]}$	$P(J)$	$R(J-1)$	$\frac{J+1}{2}$
$Q(J)$	$Q(J)$	$\frac{2J+1}{2}$	$R(J)$	$P(J+1)$	$\frac{J}{2}$
${}^0P(J)$	${}^0R(J-1)$	$\frac{J [2(J+1) + \rho U^+(J)]^2}{2 [4J(J+1) + U^+(J)^2]}$	$RQ(J)$	$PQ(J)$	$\frac{2J(J+1)(2J+1)}{4J(J+1) + U^+(J)^2}$
${}^0R(J)$	${}^0P(J+1)$	$\frac{(J+1) [2J - \rho U^+(J)]^2}{2 [4J(J+1) + U^+(J)^2]}$			

и расхождение между результатами расчета по этим двум формулам составляет около 10/0), то, как мы увидим ниже, эти расхождения исключаются.

Если обозначить $I_{J',J''}$ интенсивность и $S_{J',J''}$ — силу линии, то

$$I_{J',J''} = S_{J',J''} \text{const} \exp\left(-\frac{hcF_{J''}}{kT}\right), \quad (2)$$

где $F_{J''}$ — энергия терма, зависящая от вращательного квантового числа J'' . Из формул табл. 1 легко видеть, что в случае переходов между уровнями Σ -термов различной симметрии

$$\sum_{J'} I_{J',J''} = \left(\frac{\rho^2}{2} + 1\right) (2J'' + 1) \text{const} \exp\left(-\frac{hcF_{J''}}{kT}\right), \quad (3)$$

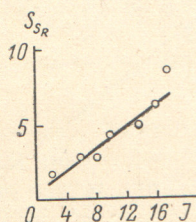


Рис. 2. Величины сил линий $^{\circ}R$ -ветви для переходов $B' \ ^3\Sigma_u^- \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ молекулы N_2 .

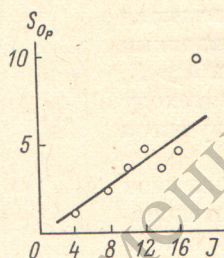


Рис. 3. Величины сил линий $^{\circ}P$ -ветви для переходов $B' \ ^3\Sigma_u^- \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ молекулы N_2 .

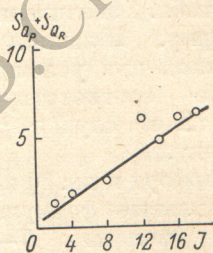


Рис. 4. Суммарные величины сил линий $^{\circ}P$ - и $^{\circ}R$ -ветвей для переходов $B' \ ^3\Sigma_u^- \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ молекулы N_2 .

В случае молекулы N_2 в хорошем приближении $\frac{\rho^2}{2} + 1 \approx 1$ и мы получаем

$$\ln \frac{\sum_{J'} I_{J',J''}}{2J'' + 1} \approx -\frac{hc}{kT} F_{J''} + \text{const}. \quad (4)$$

Из формул табл. 1 также получается

$$\ln \frac{2(I_{S_R} + I_{O_P} + I_{O_R} + I_{O_P})}{2J'' + 1} \approx \ln \frac{2I_{O_P}}{2J'' + 1} = -\frac{hc}{kT} F_{J''} + \text{const}. \quad (5)$$

На основании экспериментальных измерений^[8] (табл. 2) с учетом того, сколько данных имеется для каждого значения J (выбор веса при вычислении методом наименьших квадратов проводится на этом основании), мы определяем правую часть (4) и (5) для всех заданных значений J'' ($J'' + 1$) [$F_{J''} \sim J''(J'' + 1)$] (рис. 1) и тем самым значения $\text{const} \exp \times \left(-\frac{hcF_{J''}}{kT}\right)$. Если измеренные интенсивности I_{S_R} , I_{O_P} , $I_{O_R} + I_{O_P}$ и I_{O_P} разделить на определенные здесь из сглаженных кривых (4) или (5) значения фактора $\text{const} \exp\left(-\frac{hc}{kT} F_{J''}\right)$, мы получим измеренные значения сил линий S_{S_R} , S_{O_P} , $S_{O_P} + S_{O_R}$ и S_{O_P} , которые приведены на рис. 2—5 кружочками. Сплошные кривые представляют теоретические силы линий, вычисленные при помощи формул табл. 1 с $\rho = -0.18 \text{ см}^{-1}$. Как видно

из этих рисунков, теоретические и экспериментальные результаты согласуются не только для ^sR-, Q- и ^oP-ветвей, но также и для суммы ^oP + ^sR-ветвей.

Работа выполнена в Институте спектроскопии АН СССР.

Таблица 2

Распределение интенсивности
полосы 7—0 перехода
 $B' \ ^3\Sigma_u^- \leftarrow X' \ ^1\Sigma_g^+$ молекулы N₂
по Тилфорду, Ван дер Слайсу
и Вилькинсону [8]

J	I _Q	I _{sR}	I _{oP}	I _{QP} + I _{QR}
2	4.2	3.3	—	2.6
4	—	—	2.0	3.3
6	7.7	3.9	—	—
8	6.7	2.9	2.6	2.9
10	6.5	3.3	2.8	—
12	4.8	—	2.3	3.1
14	4.6	1.5	1.1	1.5
16	3.2	1.1	0.8	1.1
18	1.3	0.8	0.9	0.6
20	0.8	—	—	—



Рис. 5. Величины сил линий Q-ветви для переходов $B' \ ^3\Sigma_u^- \leftarrow X' \ ^1\Sigma_g^+$ молекулы N₂.

Литература

- [1] R. Schlapp. Phys. Rev., *39*, 806, 1932.
- [2] J. H. Van Vleck. Astrophys. J., *80*, 161, 1934.
- [3] A. Budó. Z. Phys., *105*, 579, 1937.
- [4] I. Kovács. Canad. J. Phys., *38*, 955, 1960.
- [5] I. Kovács. Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules. Akadémiai Kiadó. Budapest and Adam Hilger, Ltd. London, 1969.
- [6] G. N. Chiu. J. Chem. Phys., *41*, 3235, 1964.
- [7] W. H. J. Childs, R. Mecke. Z. Phys., *68*, 344, 1931.
- [8] S. G. Tilford, J. T. Vanderslice, P. G. Wilkinson. Astrophys. J., *141*, 1226, 1965.
- [9] R. Colin. Предварительное сообщение Уотсону (1967), из ссылки [12].
- [10] J. W. C. Johns, H. F. Shurvell, J. K. Tyler. Предварительное сообщение Уотсону (1967), из ссылки [12].
- [11] R. Schlapp. Phys. Rev., *51*, 342, 1937.
- [12] J. K. G. Watson. Canad. J. Phys., *46*, 1637, 1968.
- [13] A. E. Douglas, W. E. Jones. Canad. J. Phys., *44*, 2251, 1966.
- [14] R. Colin, W. E. Jones. Canad. J. Phys., *45*, 301, 1967.

Поступило в Редакцию 26 июня 1969 г.