

КОНТУР НЕПРЕРЫВНОЙ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОДТРИФТОРМЕТАНА И ЕГО ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

В. Ю. Залесский и И. Л. Ячнев

Изменения конфигурации и скорости ядер в колебательном движении молекул приводят к температурной зависимости контура непрерывной полосы поглощения. В работе такая зависимость проанализирована теоретически в случае непрерывной полосы поглощения \bar{A} молекулы CF_3J (с центром в районе 265 нм). Выведены приближенные формулы, описывающие указанную зависимость. Последняя, кроме того, исследована экспериментально. Установлено хорошее согласие данных теории и эксперимента.

Хорошо известно, что поглощение ультрафиолетового излучения молекулами иодтрифторметана CF_3J в области непрерывной полосы поглощения с центром при $\lambda \sim 265$ нм (полосы $\bar{A} \leftarrow X$ [1]) приводит к фотодиссоциации этих молекул с образованием преимущественно метастабильных атомов иода [2, 3]. Эта особенность молекул CF_3J (и других, подобных ей) лежит в основе лазерного действия фотодиссоциативных иодных лазеров (ФИЛ). В связи с этим представляют значительный интерес исследование и интерпретация формы контура этой полосы при $T = \text{const}$ и его температурной зависимости $\sigma(\nu, T)$ [4] (σ — эффективное поперечное сечение поглощения фотонов, ν — частота, T — температура). Учет последней, в частности, важен для понимания работы ФИЛ с оптически толстой средой, которые в последнее время стали разрабатываться для применения в работах по лазерному термоядерному синтезу [5, 6]. В данной работе экспериментально исследовался контур полосы поглощения $\bar{A} \leftarrow X$ в диапазоне температур 300–700 К. Возможность исследования при более высоких температурах, к сожалению, сильно затруднена из-за быстрой термической диссоциации молекул CF_3J . Как мы покажем, полученные результаты вполне удовлетворительно согласуются с имеющимися данными о структуре молекулы, ее колебательных частотах и электронных термах.

Эксперимент

Для снятия температурной зависимости контура непрерывной полосы поглощения $\bar{A} \leftarrow X$ иодтрифторметана использовалась оптическая схема, включавшая стабилизированный источник излучения (ленточная лампа СИ-6/40), кварцевый сосуд длиной 7 мм с иодтрифторметаном (~ 300 тор), помещавшийся в термостат, приемник излучения (фотоумножитель ФЭУ-18А) и микроамперметр М-95, регистрировавший анодный ток фотоумножителя. Для контроля величины исходного сигнала имелась возможность быстрого устранения термостата вместе с кварцевым сосудом и возвращения его в фиксированное положение. В последнем случае на приемник попадало излучение, прошедшее через кювету с иодтрифторметаном. Поглощение света окнами кюветы в интервале температур 300–700 К было определено в отдельном эксперименте. Температура в термостате поддер-

живалась с точностью $\pm 20^\circ \text{C}$. Контроль за концентрацией CF_3J осуществлялся по наблюдению за накоплением в кювете молекулярного иода (по поглощению излучения на $\lambda=463 \text{ нм}$). Чувствительность схемы регистрации J_2 соответствовала концентрации $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При температуре 673 K , когда наблюдается небольшое термическое разложение молекул CF_3J [7], их текущая концентрация определялась из соотношения

$$[\text{CF}_3\text{J}]_t = [\text{CF}_3\text{J}]_0 - 2 [J_2]_t,$$

где $[\text{CF}_3\text{J}]_0$ — начальная концентрация, $[\text{CF}_3\text{J}]_t$ — текущая концентрация, $[J_2]_t$ — текущая концентрация J_2 .

На рис. 1 представлены контуры исследовавшейся полосы поглощения, наблюдавшиеся при различных температурах. Изображенные на рис. 1 зависимости отражают только влияние колебательного возбуждения молекул CF_3J .

Теория

Для случая двухатомных молекул квантовомеханическая теория температурной зависимости контура непрерывной полосы поглощения предложена Зульцером и Виландом [8]. В этой же работе было показано, что указанная теория хорошо описывает реальную температурную зависимость непрерывной полосы поглощения молекул иода. При переходе к многоатомным молекулам по мере увеличения числа типов колебаний ядер теория, вообще говоря, сильно усложняется. Однако в случае молекул CF_3J оказалось возможным описать температурную зависимость непрерывной полосы поглощения (в области не слишком высоких температур $T \leq 10^3 \text{ K}$) посредством простой теории Зульцера и Виланда, используя для этой цели двухатомное приближение, в котором CF_3 рассматривается как один из атомов. Такой подход основывается как на обычных для молекулярной спектроскопии допущениях, более или менее точно выполняющихся в подавляющем большинстве случаев (допущения 1—4, см. ниже), так и на более частных допущениях о молекуле CF_3J , требующих специального обоснования (допущения 5—9). Будем считать следующее.

1. Электронное и ядерное движения разделяются, т. е. справедливы приближение Борна—Оппенгеймера и принцип Франка—Кондона.
2. Ширина контура полосы $\bar{A}-X$ ($\Delta\nu$) мала по сравнению с центральной частотой перехода (ν_0).
3. Матричный элемент перехода не зависит от ядерных координат в области их изменения, характерной для рассматриваемого температурного диапазона ($T \leq 10^3 \text{ K}$).
4. Колебания ядер в основном электронном состоянии молекул CF_3J $X(A_1)$ можно описать нормальными координатами в приближении гармонического осциллятора. При этом

$$V''(q_{\alpha i}) = \frac{1}{2} (\omega_{\alpha}^i)^2 (q_{\alpha i})^2,$$

$V''(q_{\alpha i})$ — зависимость электронной энергии от нормальной координаты, α — номер типа колебания, пробегающий значения от 1 до 6, индекс $i =$

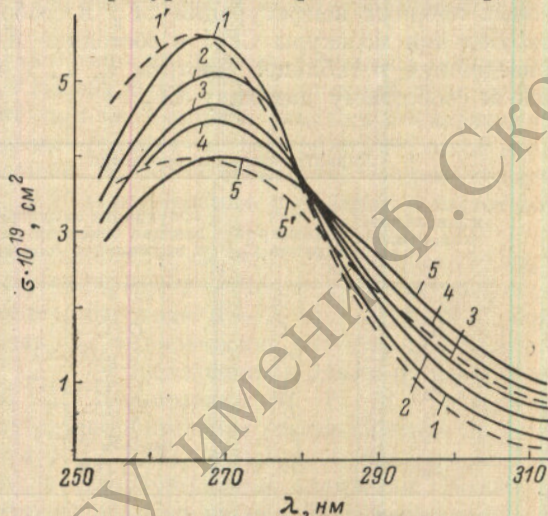


Рис. 1. Температурная зависимость контура полосы поглощения молекул иодтрифторметана. Штриховые линии представляют собой данные расчетов по формулам (9)—(11) при $\Theta=409 \text{ K}$, $\Delta\nu_0=2320 \text{ см}^{-1}$ и $\sigma_0=7.3 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$, 1, 1' — 295, 2 — 373, 3 — 473, 4 — 573, 5, 5' — 673 K.

= 4, 2 различает нормальные координаты в двукратно вырожденных типах колебаний (E), соответствующих значениям $\alpha=4, 5$ и 6, $\omega''/2\pi=\nu''$ — частота колебания α в состоянии X .

5. Молекулярные орбитали, ответственные за возбуждение молекулы CF_3J в фотодиссоциирующее состояние $\bar{A}(^3E)$ локализованы в основном на связи атомов C и J [9] и слабо влияют на ядерную конфигурацию CF_3 . Поэтому зависимость электронной энергии V' от ядерных координат $q_1, q_2, q_{41}, q_{42}, q_{51}$ и q_{52} , определяющих конфигурацию ядер в CF_3 сразу после возбуждения в состоянии $\bar{A}(^3E)$, остается почти такой же, как и в невозбужденной молекуле. Для тех же α и i отсюда также следует $V'(q_{\alpha i}) = h\nu_0 + V''(q_{\alpha i})$ и $\psi'_{\alpha, v_{\alpha}}(q_{\alpha i}) \approx \psi''_{\alpha, v_{\alpha}}(q_{\alpha i})$; $\psi_{\alpha, v_{\alpha}}(q_{\alpha i})$ — колебательные волновые функции. Справедливость этого предположения (с точностью до различия частот и равновесных ядерных конфигураций CF_3 в свободном состоянии и сразу после возбуждения молекулы CF_3J в состоянии $\bar{A}(^3E)$) вытекает из данных [10, 11], приведенных в таблице. Частоты $\nu''_1, \nu''_2, \nu''_4$ и ν''_5 мало меняются при переходе к свободному радикалу CF_3 .

Характеристика микрочастиц			CF_3J	CF_3
нормальное колебание	тип симметрии (группа C_{3v})	координата симметрии, дающая основной вклад в нормальное колебание	основная частота нормального колебания, см^{-1}	
ν_1	A_1	$Q(\text{C}-\text{F})$	1073	1084
ν_2	A_1	$\gamma_{\text{CF}_3}(\text{FCF})$	741	708
ν_3	A_1	$Q(\text{C}-\text{J})$	284	—
ν_4	E	$Q(\text{C}-\text{F})$	1185	1250
ν_5	E	$\gamma_{\text{CF}_3}(\text{FCF})$	540	500
ν_6	E	$\gamma(\text{JCF})$	265	—
Равновесная длина связи $\text{C}-\text{F}$ (Å)			1.332	1.30
Равновесный угол FCF			108°	111°
Равновесная длина связи $\text{C}-\text{J}$ (Å)			2.134	—

6. Наклон потенциальной поверхности V' в направлении координаты q_3 (hk'_3) в области $q_3 \sim 0$ относительно велик, и имеет место неравенство $\nu_3 \ll \Delta\nu_0$, где $\nu_3/c = 284 \text{ см}^{-1}$ (см. таблицу), а $\Delta\nu_0$ — ширина контура полосы $\bar{A} \leftarrow X$ при $T=0$. Полученное ниже значение $\Delta\nu_0/c = 2320 \text{ см}^{-1}$ вполне согласуется с этим допущением (c — скорость света).

При вычислении фактора Франка—Кондона $F_3 = \int dq_3 \psi'_{3, v_3}(q_3) \psi'_3(q_3)$ неравенство $\nu_3 \ll \Delta\nu_0$ позволяет заменить $\psi'_3(q_3)$ на $\delta(q_3 - q_3^0)$, где q_3^0 определяется зависимостью $V'(q_3)$. Отсюда следует $F_3 = \psi_{3, v_3}(q_3^0)$.

7. Рассматривается область температур, в которой в основном реализуются значения q_3^0 , удовлетворяющие условию

$$\left| \frac{q_3}{2} \left[\frac{\partial(\Delta V)}{\partial q_3^2} \Big|_{q=0} \Big/ \frac{\partial(\Delta V)}{\partial q_3} \Big|_{q=0} \right] \right| \ll 1,$$

где $\Delta V = V'(q) - V''(q)$, q — полный набор нормальных координат $q_{\alpha i}$, начало координат соответствует равновесной ядерной конфигурации невозбужденной молекулы CF_3J . Для $kT \gg h\nu_3$ (k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка) указанное условие равносильно следующему:

$$kT \ll 2 \left(\frac{hk'_3 \omega_3}{\frac{\partial^2 V'}{\partial q_3^2} \Big|_{q=0} - \omega_3^2} \right)^2 = \frac{4\pi h (\Delta\nu_0)^2 \omega_3^2}{\left(\frac{\partial^2 V'}{\partial q_3^2} \Big|_{q=0} - \omega_3^2 \right)^2}.$$

Из этого неравенства следует, что ограничение на температуру снимается при $\left. \frac{\partial^2 V'}{\partial q_3^2} \right|_{q=0} = \omega_3^2$. На самом деле оно имеется даже в этом случае, поскольку всегда имеются неучтенные выше и отличные от нуля другие высшие члены разложения $\Delta V(q)$ в степенной ряд в точке $q=0$. Полагая $\left. \frac{\partial^2 V'}{\partial q_3^2} \right|_{q=0} = 0$, находим: $\frac{1}{2} \frac{(kT/\hbar) \nu_3}{(\Delta \nu_0)^2} \ll 1$, что справедливо вплоть до $T \sim (1 \dots 2) \cdot 10^3$ К.

8. Рассматривая колебание длины связи $C-J$ (r_{C-J}) и колебание угла $\angle JCF$ (т. е. колебание с изгибом оси молекулы), можно пренебречь вкладом всех нормальных колебаний одинаковой симметрии, кроме одного: вклада колебания с частотой ν_3'' в первом случае и вклада колебаний с частотой ν_6'' — во втором.

Это допущение (как и пятое) основано на данных таблицы. Значительное превышение частот ν_1'' и ν_2'' в молекуле CF_3J над частотой ν_3'' и частот ν_4'' и ν_5'' над частотой ν_6'' позволяет при не слишком высоких температурах рассматривать группу CF_3 как жестко связанную. Очевидно, в равной мере должен быть справедлив и обратный вывод о преимущественном вкладе колебаний связи $C-J$ и угла $\angle JCF$ в нормальные колебания с частотами соответственно ν_3'' и ν_6'' .

9. Наклоны потенциальных поверхностей r , $\hbar k_3' = \partial V' / \partial q_3$ и $\hbar k_6' = \partial V' / \partial q_6$ удовлетворяют неравенству $|k_3'(q)| \gg |k_6'(q)|$ в области ядерных конфигураций, реализуемых при электронном переходе $\bar{A} \leftarrow X$ при $T \leq 10^3$ К. Это допущение основано на результатах полуэмпирических расчетов потенциальных поверхностей $V'(r_{C-J})$ и $V'(\angle JCF)$, выполненных одним из вариантов метода Рутана (*CNDO/BW*) В. И. Барановским и В. М. Третьяком в 1972—1974 гг. В этих расчетах спин-орбитальное взаимодействие не учитывалось, и минимум зависимости $V'(\angle JCF)$ оказался смещенным на 10° от значения $\angle JCF$, равновесного в невозбужденном состоянии. Полагая, что учет спин-орбитального взаимодействия не привел бы к резкому изменению k_6 в области реализующихся ядерных конфигураций, по данным указанных расчетов мы определили отношение $|k_3'/k_6'|$, оказавшееся равным 30 при $q=0$.

Для вычисления k_3' и k_6' при переходе от естественных координат (r_{C-J} и $\angle JCF$) к нормальным учитывалось допущение 8. Кинематические коэффициенты вычислялись по формулам

$$A_3 \approx (m_C + 3m_F)^{-1} + m_J^{-1}, \quad A_6 \approx m_C^{-1}(r_{C-J}^{-1} + r_{C-F}^{-1})^2 + (m_J r_{C-J}^2)^{-1} + (3m_F r_{C-J}^2)^{-1},$$

где m_C , m_F и m_J — массы атомов углерода, фтора и иода, r_{C-J} и r_{C-F} — соответствующие межъядерные расстояния. При вычислении A_3 группа атомов CF_3 заменялась одним с массой $m_C + 3m_F$; при вычислении A_6 три атома фтора заменялись одним атомом с массой $3m_F$, расположенным на оси молекул на том же расстоянии от атома углерода r_{C-F} .

Из расчетных зависимостей $V'(q)$ и $V''(q)$ видно, что неравенство $|k_3'| \gg |k_6'|$ сохраняется во всей области изменения q_6 при $T \leq 10^3$ К для невозбужденной молекулы CF_3J . Точность расчетов В. И. Барановского и В. М. Третьяка проверялась вычислением силовых постоянных и частот ν_3'' и ν_6'' , по данным расчетных $V''(q)$ (332 и 252 см^{-1}), и сравнением с их экспериментальными значениями (284 и 265 см^{-1}).

Кроме того, [применив расчетное значение $\partial V' / \partial r_{C-J} = \hbar k_3' / \sqrt{A_3} = -5.9 \text{ эВ/Å}$ для вычисления $\Delta \nu_0$, мы получили величину $\Delta \nu_0 = |k_3'| \sqrt{\hbar / \nu_3} / 2\pi$, лишь на 5.7% превышающую экспериментальное значение $\Delta \nu$, равное 2320 см^{-1} .

Считая перечисленные допущения достаточно обоснованными, вычисление $\sigma(\nu, T)$ в полосе $\bar{A} \leftarrow X$ легко свести к двухатомному приближению.

¹ Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет возбужденное состояние $\bar{A}(^3E)$, и в результате перехода $\bar{A} \leftarrow X$ молекула оказывается в невырожденном состоянии $^3E(A_1)$ [1, 9]. Поэтому эффект Яна—Теллера отсутствует и k_6' определяется однозначно [1].

Исходное выражение для σ на основании допущений 1 и 3 можно записать следующим образом:

$$\sigma_v \propto v \left\{ \int \prod_{\substack{\alpha=1 \\ (1 \leq \alpha \leq 6)}}^{\alpha=6} \prod_{i=1}^{i=2} \psi''_{\alpha, v''_{\alpha}}(q_{\alpha i}) \psi''_{\alpha, v''_{\alpha}}(q_{\alpha i}) dq_{\alpha i} \right\}^2. \quad (1)$$

Предполагается, что поглощающая молекула находится в колебательном состоянии v , определяемом набором колебательных квантовых чисел v''_{α} (при $\alpha > 3$ $v''_{\alpha} = v''_{\alpha 1} + v''_{\alpha 2}$).

В выражении (1) обозначение волновой функции $\psi_{\alpha, v''_{\alpha}}(q_{\alpha})$ сохранено лишь для общности, по существу она является не колебательной, а относится к континууму состояний разъединенных продуктов фотодиссоциации $\text{CF}_3(^2A_1)$ и $\text{J}(^2P_{1/2})$.

Пренебрегаем на основании допущения 2 множителем v в правой части (1) и интегрируем (1) с учетом допущений 4 и 5 по $q_{\alpha i}$ при $\alpha = 1, 2, 4$ и 5. При этом ввиду ортогональности волновых функций $\sigma \neq 0$ лишь для значений v''_{α} , равных v''_{α} .

Далее, пользуясь допущением 7, можно получить

$$\sigma_v \propto [\psi_{3, v''_3}(q_3^0)]^2 \left[\int dq_{61} dq_{62} \psi'_{6, v''_6}(q_{61}, q_{62}) \psi''_{6, v''_6}(q_{61}, q_{62}) \right]^2. \quad (2)$$

Вследствие допущений 8 и 10 частотной зависимостью интеграла в (2) можно пренебречь. Тогда частотная зависимость $\sigma_v(v)$ определится только зависимостью $q_3^0(v)$.

На основании допущения 7²

$$v = [V'(q_3^0) - V''(q_3^0)]/\hbar \simeq V'(0)/\hbar + k'_3 q_3^0 - V''(0)/\hbar = v_0 + k'_3 q_3^0. \quad (3)$$

Из (2) и (3) следует

$$\sigma_{v''_3}(v) \propto \left[\psi_{3, v''_3} \left(\frac{v - v_0}{k'_3} \right) \right]^2. \quad (4)$$

Формула (4) свидетельствует о применимости двухатомного приближения, а следовательно, и теории Зульцера и Виланда, которая при учете Больцмановского распределения молекул по колебательным уровням приводит, как известно, к следующим формулам:

$$\sigma(v, T) = \sigma_T^m \exp \left\{ - \left(\frac{v - v_0}{\Delta v_T} \right)^2 \right\}, \quad (5)$$

$$\sigma_T = \sigma_0^m \left\{ \text{th} \left(\frac{\Theta_0}{2T} \right) \right\}^{1/2}, \quad (6)$$

$$\Delta v_T = \Delta v_0 \left\{ \text{cth} \left(\frac{\Theta_0}{2T} \right) \right\}^{1/2}, \quad (7)$$

где в случае молекул CF_3J $\Theta = (h/k) v_3 = 409$ К, σ_0^m — эффективное поперечное сечение в максимуме полосы поглощения при $T=0$, Δv_0 было определено по формуле (7), где $\Delta v_T = \Delta v_{1/2}(T)/(2\sqrt{\ln 2})$, а полуширина контура $\Delta v_{1/2}(T)$, по данным измерений на спектрофотометре, равна 5050 см^{-1} при $T=295$ К.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены нормированные контуры полосы поглощения \bar{A} : вычисленный по формуле (5) и наблюдавшийся на спектрофотометре СФ-4 в парах CF_3J при усреднении данных по двум давлениям 8 и 16 тор.

Сравнивая эти контуры, можно заметить, что на коротковолновом крыле экспериментального контура величина $\sigma_{\text{экср}}$ затухает значительно

² При заданных q_3 v не зависит от v''_3 ввиду сохранения кинетической энергии ядер при переходе $\bar{A} \leftarrow X$ [12].

медленнее, чем на расчетном гауссовском. Вероятнее всего, это вызвано тем, что не в полной мере выполняется предположение 7. Знак отклонения разности $\sigma_{\text{эксп.}} - \sigma_{\text{расч.}} > 0$ при $\nu - \nu_0 > 0$, как и следовало ожидать, указывает на положительный знак величины $\left. \frac{\partial^2 V'}{\partial q_3^2} \right|_{q=0} - \omega_3^2$. Об этом же свидетельствует неравенство $\sigma_{\text{эксп.}} - \sigma_{\text{расч.}} < 0$ при значениях $\nu < \nu_0$, но не слишком малых. В области еще меньших значений ν экспериментальный контур снова пересекает теоретический, что приводит к неравенству $\sigma_{\text{эксп.}} - \sigma_{\text{расч.}} > 0$. Возможно, это связано с влиянием кубических членов в разложении $\Delta V(q)$ или с частотной зависимостью F_6 .

Таким образом, имеющиеся небольшие отклонения теоретического контура от экспериментального легко объясняются не вполне точным выпол-

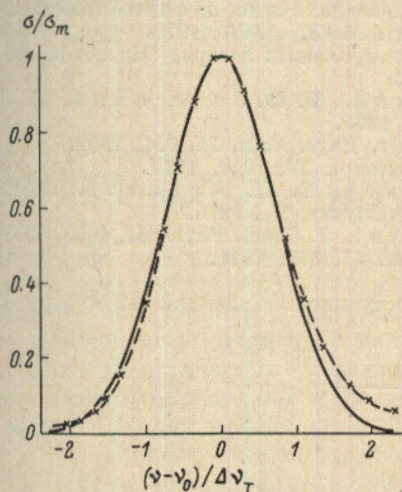


Рис. 2. Нормированные контуры полосы поглощения $A \leftarrow X$ при $T = 295$ К.

Сплошная линия — теоретический контур, штриховая линия — экспериментальный контур.

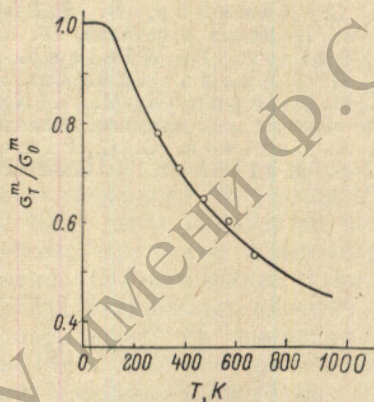


Рис. 3. Нормированная зависимость $\sigma_T^m(T)$, вычисленная по формуле (10) для $\Theta = 409$ К.

Кружки соответствуют экспериментальным значениям, нормированным по точке $T = 295$ К.

нением некоторых предположений, введенных ранее. Возможно также, что некоторый вклад в отклонение $\sigma_{\text{эксп.}}$ от $\sigma_{\text{расч.}}$ вносит возбуждение молекулы CF_3J в одно из состояний, образующихся вследствие спин-орбитального расщепления термина 3E и коррелирующих при разъединении молекулы по связи $\text{C}-\text{J}$ с невозбужденным атомом иода [9]. На наличие такого вклада указывает примерно десятипроцентный выход таких атомов при фотодиссоциации молекул CF_3J [2, 3].

На рис. 3 представлена нормированная теоретическая зависимость $\sigma_T^m(T)$, соответствующая формуле (6) при $\Theta = 409$ К. На нее нанесены экспериментальные точки, одна из которых, соответствующая $T = 295$ К, использована для нормировки. Хорошее согласие эксперимента и теории указывает на достаточно точное выполнение условия (7) и позволяет надеяться на применимость теории и при более высоких температурах.

В заключение можно отметить, что в принципе, по-видимому, возможен аналогичный теоретический подход к описанию температурной деформации контуров непрерывных ультрафиолетовых полос поглощения, свойственных многим родственным молекулам вида RJ , где R — радикал вида C_2F_5 , C_3F_7 , $(\text{CF}_3)_2\text{FC}$, $(\text{CF}_3)_3\text{C}$ и т. д., являющимся, как и молекула CF_3J , хорошими лазерными средами для ФИЛ. В отличие от случая молекулы CF_3J в этих случаях, по-видимому, пришлось бы использовать эмпирические параметры Θ , отражающие вклады различных нормальных колебаний. Следствием увеличения массы радикала R должно явиться уменьшение Θ , что в свою очередь должно привести к более сильной за-

висимости формы контуров от температуры и, в частности, к более крутому спаду в зависимости $\sigma_T(T)$ с ростом T .

Считаем своим приятным долгом выразить благодарность В. И. Барановскому и В. М. Третьяку за проведение расчетов потенциальных поверхностей молекул CF_3J в основном и первом возбужденном состояниях.

Литература

- [1] Г. Герцберг. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. «Мир», М., 1969.
- [2] T. Donovan, J. R. Wiesenfeld. JEEE. Quantum Electronics, 11, № 8, 1975.
- [3] Л. С. Ершов, В. Ю. Залесский, В. Н. Соколов. ЖЭТФ, 1977.
- [4] В. Ю. Залесский, Е. И. Москалев. ЖЭТФ, 57, 1884, 1969.
- [5] В. С. Зуев, В. А. Катулин. Матер. II симп. по физике газовых лазеров (Новосибирск, 1975). ФИАН, препринт № 63, 45. М., 1975.
- [6] K. Hohla. Матер. II симп. по физике газовых лазеров (Новосибирск, 1975). ФИАН, препринт № 63, 46. М., 1975.
- [7] О. Б. Данилов, В. В. Елагин, В. Ю. Залесский, И. Л. Ячев. Кинетика и катализ, 16, 302, 1975.
- [8] P. Sulzer, K. Wieland. Helv. Phys. Acta, 25, 651, 1952.
- [9] А. Б. Никольский. Опт. и спектр., 29, 1049, 1970.
- [10] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. «Наука», М., 1970.
- [11] G. A. Carlson, G. C. Pimental. J. Chem. Phys., 44, 4053, 4058, 1966.
- [12] R. S. Mulliken. J. Chem. Phys., 55, 309, 1971.

Поступило в Редакцию 12 января 1976 г.