Ч. Таунс и А. Шавлов

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ

Оглавление на страницах 752 - 756.
Click here for fast transfer

MICROWAVE SPECTROSCOPY

C. H. Townes
Professor of Physics
COLUMBIA UNIVERSITY

A. L. Schawlow
BELL TELEPHONE LABORATORIES

McGRAW-HILL PUBLISHING COMPANY LTD
New York — LONDON — Toronto
1955

Ч. Таунс и А. Шавлов

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ

Перевод с английского

В. Г. ВЕСЕЛАГО, В. С. ЗУЕВА и К. К. СВИДЗИНСКОГО

Под редакцией

Н. А. ИРИСОВОЙ и Б. Д. ОСИПОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва, 1959

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ ПЕРЕВОДА

Монография Таунса и Шавлова «Радиоспектроскопия», русский перевод которой предлагается читателю, безусловно, заслуживает внимания широкого круга научных работников, инженеров, аспирантов и студентов.

Авторы книги Таунс и Шавлов являются крупными специалистами в области радиоспектроскопии, работы которых по исследованию вращательных спектров известны во всем мире.

Радиоспектроскопия в настоящее время является уже достаточно развитым разделом физики. Об этом убедительно свидетельствуют свыше полутора тысяч оригинальных работ по радиоспектроскопии, выполненных за последние 12 лет. С каждым годом расширяется круг физических проблем, непосредственно связанных с радиоспектроскопическими исследованиями, начиная от общих вопросов квантовой электродинамики и общей теории относительности до прикладных задач радиофизики, радиоастрономии и метрологии времени. Радиоспектроскопические исследования имеют большое значение не только для физиков, но и для химиков, занимающихся вопросами изучения структур молекул, природы химической связи, кинетики химических реакций.

Особенно надо отметить определившееся за последние годы важное направление применений радиоспектроскопии в радиотехнике, возникшее в связи с созданием молекулярных генераторов и усилителей (Maser)..

Метод генерации и усиления радиоволн с помощью пучка «активных» молекул, как известно, был впервые предложен Басовым и Прохоровым в 1954 г. Независимо и почти одновременно Гордон, Цайгер и Таунс на основе того же принципа построили молекулярный генератор с применением молекул аммиака. Басов и Прохоров предложили также метод получения активных молекул при помощи вспомогательного излучения в квантовых системах с тремя уровнями. Этот принцип был использован в дальнейшем Бломбергом в случае парамагнитного резонанса, что привело к созданию малошумящих парамагнитных усилителей.

До появления настоящей монографии Таунса и Шавлова не существовало систематического руководства по радиоспектроскопии газов. Вышедшая в 1952 г. книга Горди, Смита и Трамбаруло «Радиоспектроскопия» (русский перевод, Гостехиздат, 1955) по существу представляла собой обзор выполненных экспериментальных работ без достаточно полного изложения теории. Небольшая по объему книга Стрендберга «Радиоспектроскопия» (русский перевод, ИЛ, 1955) отчасти восполнила этот пробел, но ввиду краткости изложения не может рассматриваться как систематическое руководство по радиоспектроскопии.

Таким образом, монография Таунса и Шавлова является первым систематическим руководством по радиоспектроскопии газов, в которой последовательно и полно изложена как теория вращательных спектров молекул, так и техника радиоспектроскопических измерений.

Гл. 1—13 посвящены теории радиоспектроскопии газов. В этих главах подробно рассмотрены вращательные и инверсионные спектры молекул, их тонкая и сверхтонкая структуры, форма и ширина линий поглощения.

К сожалению, недостаточно подробно рассмотрен важный вопрос о внутреннем вращении в молекулах, которому в работах последних лет уделяется все большее внимание.

Гл. 14—17 посвящены методам радиоспектроскопических исследований, способам генерации сантиметровых и миллиметровых волн и технике измерений частоты. Надо отметить также явно недостаточное внимание, которое авторы уделили вопросам применения радиоспектроскопических методов.

Около одной трети объема книги занимают справочные таблицы и библиография, представляющие особый интерес для лиц, непосредственно работающих в области радиоспектроскопии. За три года, прошедшие с момента выхода в свет американского издания книги, появилось значительное число новых работ и возникла необходимость дополнения таблиц и библиографии. В связи с этим редакторами русского перевода монографии составлены список литературы по радиоспектроскопии газов за 1955—1957 гг. и дополнительная таблица молекулярных постоянных по данным 1955—1957 гг.

Кроме того, в основную библиографию включено около 100 статей и книг советских авторов, вышедших до 1955 г.

Быстрое развитие за последние 2—3 года нового направления радиоспектроскопии (работ в области молекулярных генераторов и усилителей), которое, естественно, никак не могло быть достаточно полно освещено авторами книги, побудило редакторов составить дополнительную библиографию по квантовым усилителям и генераторам. Выделение этой библиографии в особый раздел оправдывается, по мнению редакторов, тем, что соответствующая литература охватывает не только вопросы радиоспектроскопии газов, но и целый ряд вопросов физики твердого тела.

Кроме того, редакторы перевода сочли необходимым включить в приложения новые таблицы квадратов матричных элементов дипольного момента, опубликованные Эрландсоном в 1956 г. (Приложение IVa).

Таким образом, предлагаемый перевод книги Таунса и Шавлова является систематическим руководством по теории и эксперименту радиоспектроскопии газов и содержит достаточно полный материал по данным вплоть до 1958 г.

Перевод книги выполнен В. Г. Веселаго [гл. 3, 4, 8, 9, 11, 12 (§ 6—10), 17 и Приложения I—VII], В. С. Зуевым (гл. 10, 13, 16, 18) и К. К. Свидзинским [гл. 1, 2, 5—7, 12 (§ 1—5), 14, 15 и библиография].

Н. Ирисова.
Б. Осипов.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Настоящая книга посвящается сравнительно новой области физики — радиоспектроскопии газов, которая берет свое начало с первых измерений диэлектрической постоянной на высоких частотах, или, более точно, с опыта по измерению поглощения сантиметровых волн в газообразном аммиаке, выполненного Клитоном и Вильямсом в 1933 г. Однако уверенные и точные измерения спектров в радиодиапазоне начали производиться только после создания современной сверхвысокочастотной техники, а также после того, как в 1946 г. удалось достичь большого разрешения в спектроскопах, работающих при низких давлениях газов. После 1946 г. радиоспектроскопия начала бурно развиваться, и в настоящее время радиоспектроскопические исследования дали большое количество ценной информации в самых различных областях физики и химии. Это относится к ядерной физике, структурам молекул, химической кинетике, квантовой электродинамике, астрономии. Целью данной книги является систематический и достаточно полный обзор теории полученных до настоящего времени экспериментальных данных, а также экспериментальной техники, с тем чтобы сделать эти сведения более доступными для студентов, будущих научных сотрудников, и для всех, кто интересуется какой-либо из практических проблем, к которым можно применить радиоспектроскопию.

Бурное развитие радиоспектроскопии делает книгу, посвященную этой области науки, крайне необходимой для того, чтобы согласовать и систематизировать большое количество работ и полученных результатов, однако создание такой книги сопряжено со значительными трудностями, ибо идеи и техника эксперимента чрезвычайно быстро развиваются. В настоящее время радиоспектроскопия достигла такого уровня, что можно попытаться создать книгу, содержащую результаты работ как по уже определившимся, так и по развивающимся направлениям.

Большинство сверхвысокочастотных спектров связано с молекулами, хотя известны также и некоторые важные атомные спектры. До сих пор молекулы обычно исследовались с помощью инфракрасных спектров; однако другой диапазон частот, большая разрешающая сила и высокая точность, доступные радиоспектроскопии, сделали ее пригодной для изучения явлений совершенно иного типа, таких, как сверхтонкая структура, эффекты Штарка и Зеемана, уширение линий вследствие давления. В настоящей книге особенно подробно рассмотрены те разделы теории молекулярных спектров, которые не могли быть достаточно точно проверены с помощью прежних методов спектроскопии или же были разработаны исследователями, специализировавшимися в области радиоспектроскопии. Кроме того, обсуждается вопрос, как получать информацию о свойствах ядер и молекул с помощью интерпретации молекулярных спектров.

В книге дан достаточно полный обзор сверхвысокочастотной техники, но подробно рассматриваются только те ее разделы, которые нашли особенно широкое применение или представляют особый интерес для радиоспектро-

скопии. Для более полного ознакомления с обычной техникой сверхвысоких частот читатель может обратиться к целому ряду превосходных книг, появившихся в последние годы. Особое внимание мы обращали на то, чтобы изложить не только основы теории и особенности различных типов спектроскопов, но и некоторые конструктивные детали и рабочие характеристики, которые могут оказаться полезными для сотрудника, поставленного перед необходимостью конструирования подобного рода прибора и работы с ним.

Настоящая книга должна рассматриваться не как учебник, а скорее как своего рода справочник, предназначенный как для студентов, интересующихся каким-либо одним разделом радиоспектроскопии, так и для всех тех, кто занимается исследованиями в этой области. Мы стремились излагать материал критически и в определенной системе, по возможности просто и при этом ограничиться одним томом. Мы надеемся, что простота в изложении и математическом аппарате (теория групп не используется) сделает большую часть рассуждений доступной для лиц, обладающих лишь начальными знаниями в квантовой механике и атомной физике.

Значительные усилия были направлены на то, чтобы сделать эту книгу удобной для использования в качестве справочника. Поэтому хотя весь материал излагается последовательно, мы старались, насколько это возможно, сделать каждую главу и параграф независимыми друг от друга. Так, например, многие обозначения и выражения часто повторяются с тем, чтобы уменьшить число ссылок на предыдущие главы книги. В приложениях содержится большинство из тех данных, которые необходимы для анализа и интерпретации сверхвысокочастотных спектров. Там же находится сводка ядерных и молекулярных постоянных, включая все данные, полученные методами радиоспектроскопии. Приводится довольно полная библиография. Приложения включают данные, опубликованные до 1 января 1955 г.

Сверхвысокочастотные спектры твердых тел и другие смежные разделы спектроскопии в этой книге не рассматривались из-за недостатка места. Однако бóльшая часть приведенного в книге материала будет полезна и для тех, кто интересуется этими разделами сверхвысокочастотной и радиочастотной спектроскопии.

Мы благодарны многим лицам, работающим в области радиофизики, за предоставленные данные, критические замечания и помощь в работе. Полезные замечания к различным частям рукописи сделали следующие лица: Андерсон, Бенедикт, Берингер, Буркхард, Колс, Дейли, Фоли, Фрош, Юз, Джен, Джонсон, Кинг, Лайд, Лайонс, Нетеркот, Новик, Смит, Стрендберг и Вильсон. Кроме того, мы хотим выразить благодарность многим студентам и сотрудникам Колумбийской лаборатории излучений за исправление ошибок и плодотворную дискуссию.

Приложения и таблицы были составлены благодаря коллективным усилиям многих лиц, которым мы с удовольствием выражаем свою благодарность. Обширные таблицы Приложения IV были составлены Тернером и Рейтвизнером. Клейн и Дусманис проделали большую работу по составлению библиографии и Приложения VI соответственно. Амодт, Лотшпейх, Макдермотт и Герцог произвели многие вычисления в Приложениях. Крейчмен помог при составлении Приложения III, а также при проверке многих формул и выводов.

Чарльз Таунс.
Артур Шавлов.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

a постоянная магнитной сверхтонкой структуры.

a_0 $= h^2/4\pi^2\mu e^2$ радиус первой боровской орбиты атома водорода.

A наибольшая вращательная постоянная асимметричного волчка.

$\mathfrak{A}$ диадик (тензор), связывающий момент количества движения с магнитной сверхтонкой структурой.

b диаметр соударений молекул.

B средняя вращательная постоянная асимметричного волчка.

B_0 вращательная постоянная для основного колебательного состояния.

B_e вращательная постоянная без учета нулевых колебаний.

$\mathbf{B}$ магнитная индукция.

c скорость света.

C наименьшая вращательная постоянная асимметричного волчка,

C $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$.

D энергия диссоциации.

D_0, D_J, D_{JK} постоянные центробежного возмущения.

D символ для обозначения состояния с $l = 2$.

$\mathbf{D}$ электрическая индукция.

e заряд электрона; в некоторых случаях заряд протона.

e значок, указывающий на условие или состояние равновесия.

E амплитуда электрического поля.

$\mathbf{E}$ напряженность электрического поля.

f относительное число молекул, находящихся в рассматриваемом состоянии.

f_v относительное число молекул, находящихся в рассматриваемом колебательном состоянии.

F квантовое число полного момента количества движения (включая ядерный спин).

g g-фактор; отношение магнитного момента (в магнетонах Бора и иногда в ядерных магнетонах) к моменту количества движения (в единицах $h/2\pi$). Для спина и орбитального момента электрона он отрицателен.

g_I ядерный g-фактор; отношение ядерного магнитного момента (в ядерных магнетонах) к моменту количества движения (в единицах $h/2\pi$).

h постоянная Планка.

$\hbar$ $\hbar = h/2\pi$.

$\mathbf{H}$ напряженность магнитного поля.

H гамильтониан.

$\mathbf{i}$ электрический ток.

I момент инерции молекулы.

I спин ядра в единицах $h/2\pi$.

J вращательное квантовое число.

$\mathbf{J}$ полный момент количества движения (исключая спин ядра).

k постоянная Больцмана.

K квантовое число проекции момента количества движения молекулы на ось симметрии молекулы.

l квантовое число момента количества движения многоатомной молекулы с возбужденным вырожденным колебанием.

l квантовое число момента количества движения одиночного электрона.

$\mathbf{L}$ электронный орбитальный момент количества движения атома или молекулы в целом.

m масса электрона.

m магнитное квантовое число атома.

M масса ядра.

M проекция вектора $\mathbf{J}$ на фиксированную в пространстве ось; магнитное квантовое число.

M молекулярный вес.

M_F проекция полного момента количества движения (включая ядерный спин) на фиксированную в пространстве ось.

M_I проекция спина ядра на фиксированную в пространстве ось.

M_J проекция полного момента количества движения (исключая ядерный спин) на фиксированную в пространстве ось.

M_L проекция электронного орбитального момента количества движения на фиксированную в пространстве ось.

M_S проекция спина электрона на фиксированную в пространстве ось.

$\mathfrak{M}$ диадик (тензор), связывающий момент количества движения с магнитным моментом.

n главное квантовое число (для атома).

N число молекул в 1 $см^3$.

$\mathbf{N}$ полный орбитальный момент количества движения, включая вращение молекулы.

N_0 число Авогадро.

$\mathbf{O}$ орбитальный момент количества движения, обусловленный вращением молекулы.

P присоединенный полином Лежандра.

$\mathbf{P}$ полный момент количества движения.

P символ для обозначения состояния с $l=1$.

q градиент электрического поля в месте расположения ядра (равный $\partial^2V/\partial z^2$), взятый с обратным знаком.

q_J градиент электрического поля по направлению J (равный $(\partial^2V/\partial z_J^2)_{\text{ср.}}$), взятый с обратным знаком.

q_l постоянная l-удвоения.

q_Λ постоянная Λ-удвоения.

Q квадрупольный момент ядра.

Q добротность резонатора.

r междуядерное расстояние.
r междумолекулярное расстояние.
r_e расстояние между положениями равновесия ядер.
R матричный элемент дипольного момента.
R постоянная Ридберга.
s квантовое число спина электрона.
s квантовое число внутреннего вращения.
S степень вырождения симметричного волчка.
S сила перехода.
S символ для обозначения состояния с $l = 0$.
S спин электрона.
T абсолютная температура.
U потенциальная энергия.
U_p число нескомпенсированных P-электронов, ориентированных вдоль связи.
v колебательное квантовое число.
v поступательная скорость молекулы.
V потенциальная энергия.
W энергия.
x относительный вес ковалентной связи.
x_e постоянная ангармоничности.
Y молекулярная постоянная Данхема.
Z заряд ядра в единицах заряда протона.
Z волновое сопротивление линии передачи.
Z_i эффективный заряд ядра.
α постоянная затухания.
α постоянная взаимодействия вращения с колебаниями.
α постоянная тонкой структуры $2\pi e^2/hc$.
α угол поворота одной части молекулы относительно другой.
γ коэффициент поглощения.
γ постоянная распространения.
δ толщина скин-слоя.
$\Delta\nu$ полуширина линии.
$\Delta\nu$ полоса пропускания усилителя.
ε диэлектрическая постоянная.
λ_g длина волны в волноводе.
λ_0 длина волны в свободном пространстве.
η коэффициент асимметрии поля.
θ полярный угол.
$\varkappa$ параметр асимметрии, равный $(2B-A-C)/(A-C)$.
Λ проекция электронного момента на ось молекулы.
μ приведенная масса.
μ электрический дипольный момент молекулы или, в некоторых случаях, магнитный дипольный момент.
μ магнитная проницаемость.
$|\mu_{ij}|^2$ сумма квадратов матричных элементов.
μ_n ядерный магнетон, равный $he/4\pi Mc$, где M — масса протона.

μ_0 магнетон Бора, равный $he/4\pi mc$, где m — масса электрона.

ν частота.

ν_0 резонансная частота для невозмущенной молекулы, равная $\omega_0/2\pi$.

ν_1, ν_2, ν_3 колебательные частоты многоатомной молекулы.

π зеемановские компоненты линии для переходов с $\Delta M = 0$.

Π состояние молекул с электронным орбитальным моментом, равным единице.

ρ плотность заряда.

σ эффективное сечение молекулы.

σ зеемановские компоненты линии для переходов с $\Delta M = \pm 1$.

Σ состояние молекулы с электронным орбитальным моментом, равным нулю.

Σ проекция полного спина на ось молекулы.

τ объем.

τ целое число, употребляемое для обозначения уровней асимметричного волчка.

τ среднее время между соударениями.

τ сопротивление.

ψ волновая функция.

ω круговая частота, равная $2\pi\nu$.

ω_e частота колебаний у положения равновесия.

$\omega_0 = 2\pi\nu_0$ резонансная частота, умноженная на 2π.

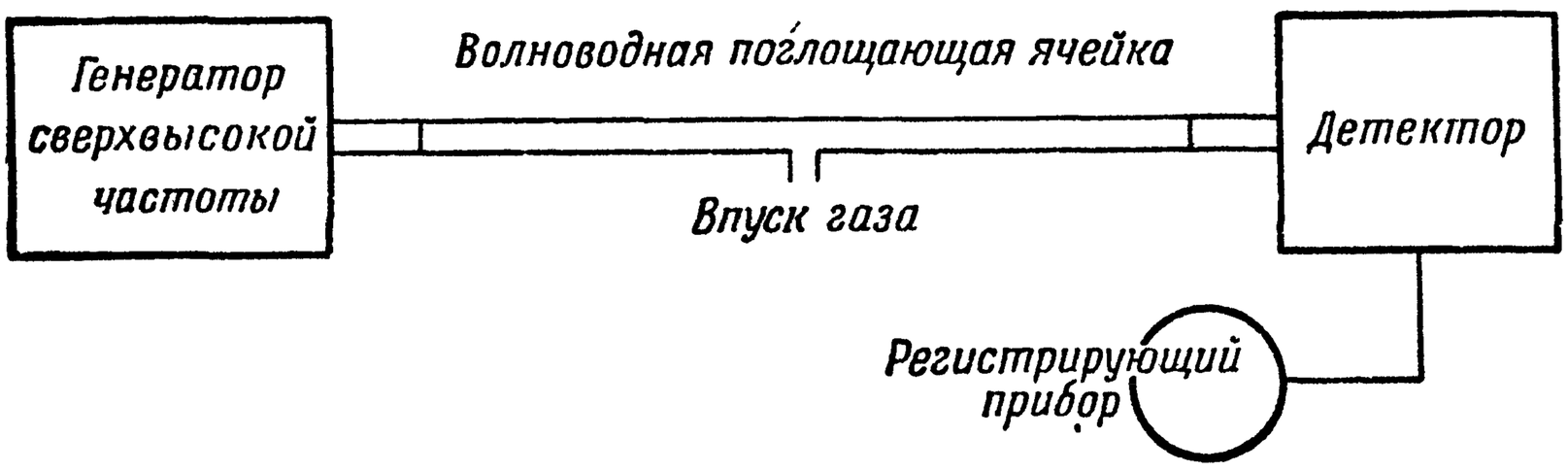
Ω проекция полного момента количества движения (исключая ядерный спин) на ось молекулы.

Ω_I проекция спина ядра на ось молекулы.

Ω_F проекция полного момента количества движения (включая ядерный спин) на ось молекулы.

ВВЕДЕНИЕ

Некоторые газы при низких давлениях обладают свойством избирательного поглощения электромагнитного излучения на определенных, характерных для каждого газа длинах волн, лежащих в миллиметровом и сантиметровом диапазонах. Такого рода поглощение можно наблюдать с помощью эксперимента, схема которого в общих чертах иллюстрируется фиг. 1.



Фиг. 1. Принципиальная схема радиоспектроскопических исследований.

Источником сверхвысокочастотного электромагнитного излучения (с длинами волн от 1 до 1000 *мм*) обычно служит особая электронная лампа, излучение которой проходит через металлическую трубку, называемую волноводом. Сверхвысокочастотное излучение, прошедшее через волновод, заполненный разреженным газом (с давлением от 10 до 10^{-4} *мм рт. ст.*), детектируется с помощью или кремниевого «кристалла» или других детектирующих устройств. Детектор вырабатывает электрический сигнал (пропорциональный падающей на него мощности сверхвысокочастотных колебаний), который после усиления наблюдается на экране осциллографа или регистрируется измерительным прибором. При изменении частоты электромагнитного излучения поглощение проявляется в виде резкого уменьшения напряжения на выходе детектора.

Электронная аппаратура используется в радиоспектроскопии для генерирования, детектирования и усиления сверхвысокочастотного сигнала. В некоторых случаях для детектирования и усиления требуются весьма чувствительные электронные схемы, так как относительное уменьшение мощности может быть очень малым и составлять 10^{-8} на 1 *м* поглощающего пути. В редких случаях поглощение может доходить до 90% на 1 *м* пути и в этом случае оно очень легко обнаруживается.

При давлении газа около 1 *атм* незначительное поглощение мощности сверхвысокочастотного поглощения может наблюдаться в широком диапазоне частот. При снижении давления полоса поглощаемых частот уменьшается пропорционально падению давления. Это происходит при снижении давления до $\sim 10^{-3}$ *мм рт. ст.*, когда полоса частот, на которых наблюдается поглощение, становится уже настолько узкой, что более правильно

говорить о «линии» поглощения. Весьма примечательно то, что вопреки результату, который можно ожидать по опыту работы в других областях спектроскопии, при таком значительном падении давления интенсивность поглощения в центре линии уменьшается не очень заметно.

Благодаря тому, что линии поглощения узки, а также благодаря чувствительности электронной аппаратуры эксперимент упомянутого типа со многими усовершенствованиями и видоизменениями, вносимыми для повышения точности, нашел широкое применение в радиоспектроскопии газов, которая и является предметом настоящей книги.

Рассмотрим теперь сами частоты поглощения. Они должны быть истолкованы на основе структуры и свойств поглощающих молекул. Известно, что характеристические спектры в оптическом и ультрафиолетовом диапазонах обусловлены изменением состояния (или переходами) электронов в атомах или молекулах. Инфракрасные спектры обязаны своим происхождением в первую очередь медленным колебательным движениям атомов в молекулах. Еще медленнее происходит вращение молекулы как целого. Оно имеет настолько низкие характеристические частоты, что они попадают уже в сверхвысокочастотный диапазон.

Изложение теории сверхвысокочастотных спектров мы начнем с рассмотрения наиболее простого случая двухатомных молекул, а в последующих главах будут исследованы случаи линейных многоатомных молекул, молекул типа симметричного и, наконец, асимметричного волчков. На вращательный спектр молекулы накладывается много интересных эффектов, связанных с тонкой и сверхтонкой структурой, многие из которых впервые удалось ясно наблюдать только благодаря применению радиоспектроскопических методов. Эти эффекты мы рассмотрим после того, как будут изложены общие свойства вращательных спектров в целом.

Глава 1

ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

§ 1. ЖЕСТКИЙ ВОЛЧОК

Если расстояние между ядрами в двухатомной молекуле считать неизменным, то возможные частоты вращения такого «жесткого волчка» как целого могут быть найдены довольно просто. Согласно постулатам «старой» квантовой механики, момент количества движения должен быть равен некоторому целому числу, умноженному на $h/2\pi$, так что

$$2\pi\nu I = \frac{Jh}{2\pi},$$

где h — постоянная Планка, I — момент инерции молекулы относительно оси, перпендикулярной той, которая проходит через ядра (оси молекулы); ν — частота вращения и J — целое положительное число, выражающее момент количества движения в единицах $h/2\pi$. Следовательно, частоты, которые может иметь такая система, даются выражением

$$\nu = \frac{Jh}{4\pi^2 I}. \tag{1.1}$$

Момент инерции I в основном определяется ядрами, в которых сосредоточена подавляющая часть массы молекулы. У двухатомных молекул обычной массы величина I такова, что для малых значений J частота ν лежит в пределах от 10 000 до 100 000 *мгц* (т. е. длина волны в диапазоне от 30 до 3 *мм*).

Можно ожидать, что вращение будет происходить также и вокруг оси молекулы и что оно будет иметь характерные частоты, в несколько тысяч раз большие рассмотренных выше, так как момент инерции относительно этой оси образуется только за счет электронов, которые значительно легче, чем ядра. Эти частоты должны лежать в области оптического диапазона; при очень грубом рассмотрении электронные частоты могут быть отнесены к указанному вращению вокруг молекулярной оси. Поскольку упомянутые частоты очень высоки, они лежат далеко за пределами сверхвысокочастотного диапазона и при комнатной температуре не возбуждаются. Поэтому в дальнейшем мы будем почти всегда ими пренебрегать. Более общее и строгое определение частот жесткой двухатомной молекулы может быть получено путем нахождения возможных энергетических уровней методами квантовой механики (см. Паулинг Л. и Вильсон Е. [70], стр. 271, или Мотт Н. и Снеддон И. [327], стр. 60). Ориентация молекулы, вращающейся вокруг своего центра тяжести, может определяться с помощью сферических координат θ и φ. В этом случае волновое уравнение может быть записано в виде

$$\frac{h^2}{8\pi^2 I}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right]+W\psi=0, \tag{1.2}$$

где ψ — волновая функция, а W — вращательная энергия молекулы. Пере-

менные θ и φ могут быть разделены подстановкой

$$\psi = \Theta(\theta)\,\Phi(\varphi),$$

которая дает

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -M^2\Phi \tag{1.3}$$

и

$$\frac{h^2}{8\pi^2 I}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\,\frac{d\Theta}{d\theta}\right) - \frac{M^2\Theta}{\sin^2\theta}\right] + W\Theta = 0, \tag{1.4}$$

где M^2 – некоторая произвольная постоянная.

Однозначные и нормированные решения этих уравнений могут быть получены при условии, что

$$W = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J\left(J+1\right),$$

где J – положительное целое число и M – целое число, такое, что $|M| \leqslant J$. Эти решения имеют следующий вид:

$$\Phi_M = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{iM\varphi}, \tag{1.5}$$

$$\Theta_{MJ} = \left[\frac{(2J+1)(J-|M|)!}{2(J+|M|)!}\right]^{1/2} P_J^{|M|}(\cos\theta), \tag{1.6}$$

где $P_J^{|M|}(\cos\theta)$ – присоединенный полином Лежандра. Так как $[J(J+1)] \times (h^2/4\pi^2)$ – квадрат полного момента количества движения, то момент может быть для удобства обозначен через J. Аналогично этому проекции момента на полярную ось соответствует величина $M(h/2\pi)$ или просто целое число M.

Частота, соответствующая переходу молекулы из нижнего состояния с энергией W_1 в верхнее состояние с энергией W_2, определяется соотношением

$$\nu = \frac{W_2 - W_1}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I}\left[J_2(J_2+1) - J_1(J_1+1)\right]. \tag{1.7}$$

Исходя из принципа соответствия, можно ожидать, что эти частоты будут приближенно описываться формулой (1.1), так что J_2 должно быть равно J_1+1 и

$$\nu = 2B(J+1); \tag{1.8}$$

здесь J – квантовое число момента количества движения нижнего состояния (J_1), а $B = (h/8\pi^2 I)$ – вращательная постоянная. В инфракрасной спектроскопии величина B часто выражается в обратных сантиметрах; при этом $B = (h/8\pi^2 Ic)$. В радиоспектроскопии B, равное $h/8\pi^2 I$, будет чаще всего выражаться в герцах. Однако численные значения обычно приводятся в мегагерцах, или 10^6 *гц*. Правило отбора, заключающееся в том, что $J_2 = J_1 + 1$ или $\Delta J = \pm 1$ для дипольного излучения двухатомной молекулы, будет более строго выведено в этой главе ниже при рассмотрении интенсивностей.

§ 2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Из формулы (1.8) видно, что спектр жесткого волчка состоит из линий поглощения, равноотстоящих по частоте с интервалом $2B$. Хотя жесткий волчок является идеализацией, служащей достаточно хорошим приближением для реальных молекул, однако точные спектроскопические измерения выявляют много отклонений от этого приближения. Когда J увеличивается и молекула начинает вращаться быстрее, она растягивается, в ре-

зультате чего ее момент инерции возрастает. Кроме того, даже в самом низком колебательном состоянии ядра совершают колебательное движение вдоль проходящей через них оси. Намного бо́льшие трудности с точки зрения полного теоретического анализа связаны с тем, что молекулярная система в целом, состоящая из взаимодействующих между собой электронов и ядер, настолько сложна, что точное квантовомеханическое решение невозможно.

Однако вследствие того, что электроны значительно легче ядер, а электрические поля, в которых движутся электроны, имеют приблизительно такую же напряженность, как и поля, в которых движутся ядра, движение электронов является гораздо более быстрым, чем движение ядер, т. е. за время малой доли периода движения ядер успевает произойти много циклов движения электронов. Следовательно, целесообразно рассмотреть движение электронов, считая ядра неподвижными. Тогда междуядерное расстояние r входит в задачу как параметр. Таким образом, при заданном междуядерном расстоянии каждая данная молекула характеризуется своей величиной энергии U, и, исходя из этого, можно найти различные состояния, в которых могут находиться электроны. В случае радиоспектроскопии обычно существенны только наинизшие из этих электронных состояний. Поскольку междуядерное расстояние медленно изменяется, то будет изменяться также и энергия электронов. Так как электроны движутся намного быстрее ядер, можно считать, что в каждый момент времени энергия электронов достигает своего равновесного значения, соответствующего этому междуядерному расстоянию. Поэтому колебание и вращение ядер можно рассматривать отдельно от электронного движения. При таком подходе роль потенциальной энергии играет величина $U(r)$, которая является суммой энергии электронов и энергии электростатического взаимодействия между двумя ядрами. Правомерность такого приближения обсуждалась Борном и Оппенгеймером [12] (см. также Паулинг и Вильсон [70], стр. 259, и Крониг Р. [27], гл. 1). Они показали, что полная молекулярная энергия, включая энергию движения электронов, может быть разложена в ряд по степеням величины $(m/M)^{1/2}$, где m — масса электрона, а M — средняя масса ядра. Разделение ядерного и электронного движений, следовательно, соответствует выделению бо́льших членов разложения в ряд и пренебрежению теми членами, которые пропорциональны отношению (m/M) в степени $^1/_2$ или более высокой степени этого отношения. В некоторых случаях учет отброшенных членов приводит к заметным эффектам, однако такой учет сопряжен с известными трудностями.

При использовании приближения, в котором изменение энергии электронов вследствие движения ядер учитывается в потенциальной энергии $U(r)$, волновое уравнение для колебания и вращения двухатомной молекулы принимает вид

$$\frac{1}{M_1}\nabla_1^2\psi + \frac{1}{M_2}\nabla_2^2\psi + \frac{8\pi^2}{h^2}[W - U(r)]\psi = 0, \qquad (1.9)$$

где ψ — волновая функция для движения ядер, M_1 и M_2 — массы ядер,

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}, \qquad (1.10)$$

где i равно 1 или 2, а x_i, y_i и z_i — декартовы координаты i-го ядра относительно фиксированных в пространстве осей.

Переходя к сферическим координатам с началом, совпадающим с первым ядром, и обозначая через r, θ и φ координаты второго ядра, после соответствующих преобразований уравнение (1.9) можно записать в виде

(см. [70], стр. 264)

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}[W-U(r)]\psi=0, \tag{1.11}$$

где μ — приведенная масса, равная $M_1M_2/(M_1+M_2)$. Переменные могут быть разделены путем подстановки

$$\Psi=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi), \tag{1.12}$$

причем оказывается, что $\Theta(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$ — те же самые волновые функции, которые были найдены выше для жесткого волчка.

Радиальная волновая функция $R(r)$, получающаяся при разделении переменных, удовлетворяет уравнению

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left\{\frac{8\pi^2\mu}{h^2}[W-U(r)]-\frac{J(J+1)}{r^2}\right\}R=0. \tag{1.13}$$

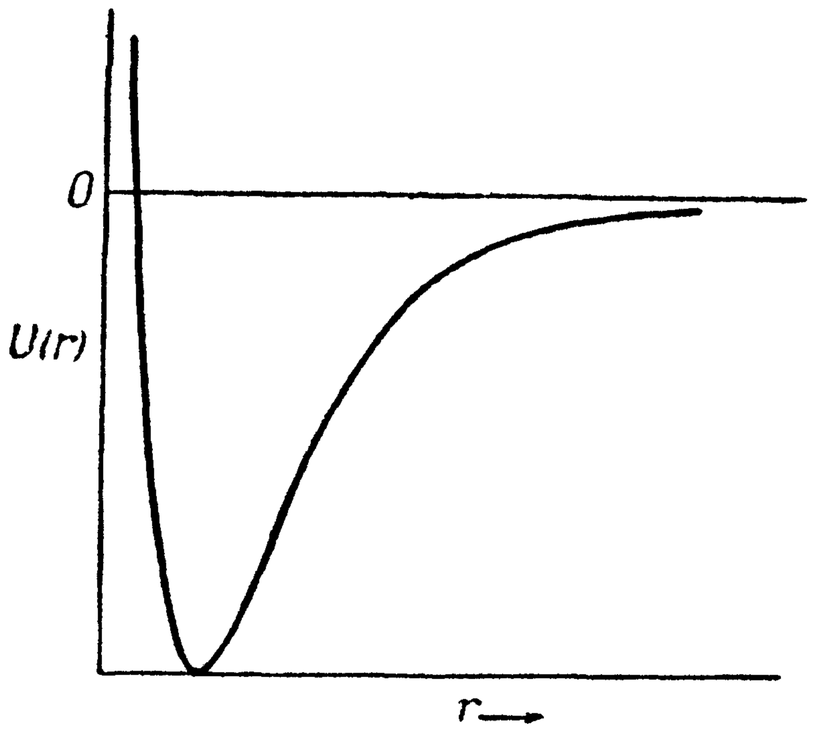
Член $J(J+1)/r^2$ можно рассматривать как потенциальную энергию, связанную с центробежной силой, которая обусловлена вращательным моментом J. Делая подстановку

$$R(r)=\frac{1}{r}S(r), \tag{1.14}$$

получаем

$$\frac{d^2S}{dr^2}+\left\{-\frac{J(J+1)}{r^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}[W-U(r)]\right\}S=0. \tag{1.15}$$

Решение уравнения (1.15) будет, очевидно, зависеть от вида $U(r)$: Так как решить волновое уравнение для электрона практически удается лишь в редких случаях, то обычно пользуются эмпирическими выражениями для $U(r)$.



Ф и г. 2. Зависимость молекулярной потенциальной энергии $U(r)$ от междуядерного расстояния r.

Из экспериментального исследования молекулярных спектров, а также из расчетов в случае простых молекул известно, что общий вид $U(r)$ должен быть таким, какой изображен на фиг. 2 (см. Герцберг Г. [500]). При больших расстояниях атомы независимы и силы между ними пренебрежимо малы. При этом их энергия равна сумме энергий отдельных атомов. При очень малых расстояниях, когда атомы находятся «в контакте», они должны отталкиваться друг от друга. При некотором среднем расстоянии, соответствующем равновесному расстоянию между атомами, должен иметь место минимум потенциальной энергии.

Решение для потенциала Морза. Функция Морза описывает потенциал, удовлетворяющий указанным выше требованиям (Морз [21]),

$$U(r)=D(1-e^{-a(r-r_e)})^2; \tag{1.16}$$

здесь D — энергия диссоциации молекулы, r_e — расстояние между ядрами, находящимися в положении равновесия, a — постоянная. Функция Морза отличается от истинного потенциала при $r=0$, где действительный потенциал будет чрезвычайно велик. Однако потенциал Морза также достаточно велик при $r=0$, и можно ожидать, что в этой области волновая функция осциллирующего волчка должна быть малой, так что это расхождение не является существенным.

Вводя потенциальную функцию Морза в радиальное уравнение (1.15), получаем

$$\frac{d^2S}{dr^2}+\left[-\frac{J(J+1)}{r^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}(W-D-De^{-2a(r-r_e)}+2De^{-a(r-r_e)})\right]S=0. \qquad (1.17)$$

Решение этого уравнения при $J=0$ было получено Морзом [21], а при любых J — Пекерисом [60]. Подставляя в уравнение (1.17)

$$y=e^{-a(r-r_e)}; \qquad A=J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2\mu r_e^2}, \qquad (1.18)$$

получаем

$$\frac{d^2S}{dy^2}+\frac{1}{y}\frac{dS}{dy}+\frac{8\pi^2\mu}{a^2h^2}\left(\frac{W-D}{y^2}+\frac{2D}{y}-D-\frac{Ar_e^2}{y^2r^2}\right)S=0. \qquad (1.19)$$

При $A\neq 0$ необходимо разложить величину r_e^2/r^2 в ряд Тэйлора по y:

$$\frac{r_e^2}{r^2}=\frac{1}{[1-(\ln y)/ar_e]^2}=1+\frac{2}{ar_e}(y-1)+\left(-\frac{1}{ar_e}+\frac{3}{a^2r_e^2}\right)(y-1)^2+\ldots \qquad (1.20)$$

Если учесть первые три члена этого разложения, то уравнение (1.19) примет вид

$$\frac{d^2S}{dy^2}+\frac{1}{y}\frac{dS}{dy}+\frac{8\pi^2\mu}{a^2h^2}\left(\frac{W-D-c_0}{y^2}+\frac{2D-c_1}{y}-D-c_2\right)S=0, \qquad (1.21)$$

где

$$c_0=A\left(1-\frac{3}{ar_e}+\frac{3}{a^2r_e^2}\right),$$

$$c_1=A\left(\frac{4}{ar_e}-\frac{6}{a^2r_e^2}\right), \qquad (1.22)$$

$$c_2=A\left(-\frac{1}{ar_e}+\frac{3}{a^2r_e^2}\right).$$

Уравнение (1.21) может быть дальше упрощено путем подстановок

$$S(y)=e^{-z/2}z^{b/2}F(z), \qquad z=2dy,$$

$$d^2=\frac{8\pi^2\mu}{a^2h^2}(D+c_2), \qquad b^2=-\frac{32\pi^2\mu}{a^2h^2}(W-D-c_0), \qquad (1.23)$$

после чего оно принимает вид

$$\frac{d^2F}{dz^2}+\left(\frac{b+1}{z}-1\right)\frac{dF}{dz}+\frac{v}{z}F=0, \qquad (1.24)$$

где

$$v=\frac{4\pi^2\mu}{a^2h^2d}(2D-c_1)-\frac{1}{2}(b+1). \qquad (1.25)$$

Как и в случае обычной квантовомеханической задачи простого гармонического осциллятора или атома водорода (см. Паулинг и Вильсон [70]), чтобы решение уравнения (1.24) было конечным и обращалось в нуль на концах области решения, оно должно выражаться в виде конечного ряда, т. е. в виде полинома. В самом деле, уравнение (1.24) идентично по форме уравнению для полиномов Лагерра, получаемому при решении задачи атома водорода. Можно показать, что эти требования приводят к следующему ограничению, накладываемому на величину v: $v=0, 1, 2, \ldots$ Точнее говоря, решения, полученные таким образом, скорее удовлетворяют граничному условию $S\longrightarrow 0$, когда $r\longrightarrow -\infty$, чем соответствующему условию $S\longrightarrow 0$, когда $r\longrightarrow 0$. Анализ этого приближения был проведен Тер-Хааром [173], который показал, что обычно оно является удовлетворительным. Из уравнения (1.24) можно найти W, используя соотношения (1.25), (1.23),

(1.22) и (1.18). В результате получим

$$W_{Jv} = D + c_0 - \frac{\left(D - \frac{1}{2}c_1\right)^2}{D + c_2} + \frac{ah\left(D - \frac{1}{2}c_1\right)}{\pi\sqrt{2\mu}\sqrt{D + c_2}}\left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{a^2h^2}{8\pi^2\mu}\left(v + \frac{1}{2}\right)^2. \tag{1.26}$$

Разлагая выражение (1.26) по степеням c_1/D и c_2/D, найдем

$$\frac{W_{Jv}}{h} = \omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \\ + J(J+1)B_e - D_eJ^2(J+1)^2 - \alpha_e\left(v + \frac{1}{2}\right)J(J+1), \tag{1.27}$$

где

$$\omega_e = \frac{a}{2\pi}\sqrt{\frac{2D}{\mu}}, \quad x_e = \frac{h\omega_e}{4D}, \quad B_e = \frac{h}{8\pi^2 I_e},$$
$$D_e = \frac{h^3}{128\pi^6\mu^3\omega_e^2 r_e^6} = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}, \tag{1.28}$$
$$\alpha_e = \frac{3h^2\omega_e}{16\pi^2\mu r_e^2 D}\left(\frac{1}{ar_e} - \frac{1}{a^2r_e^2}\right) = 6\sqrt{\frac{x_eB_e^3}{\omega_e}} - \frac{6B_e^2}{\omega_e},$$

причем ω_e, α_e, B_e в формулах (1.27) и (1.28) выражены в герцах Отдельные члены выражения (1.27) соответствуют решению ряда частных задач, в силу чего каждому из них можно придать определенный физический смысл. Так, первый член, содержащий величину $(v + {}^1/_2)$, по общему виду совпадает с решением волнового уравнения простого осциллятора с квадратичным потенциалом. Второй член соответствует случаю не чисто квадратичного потенциала за счет добавления кубического члена. Член вида $BJ(J+1)$ совпадает с решением уравнения (1.4) в задаче жесткого волчка, в то время как следующий член обусловлен центробежным растяжением вращающейся молекулы. Последний член учитывает изменение среднего момента инерции за счет колебаний и обусловленное этим изменение вращательной энергии.

Решение Данхема для энергетических уровней. Потенциалы несколько другого, более общего вида были использованы для решения задач, которые возникают при исследовании оптических спектров, связанных с возбужденными вращательными и колебательными состояниями (Герцберг [500], стр. 102, 108). Пользуясь методом Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна (квазиклассическим приближением), Данхем [40] вычислил уровни энергии осциллирующего волчка для потенциала любой формы, который может быть разложен в ряд по степеням величины $(r - r_e)$ в окрестности своего минимума. Он показал, что энергетические уровни могут быть записаны в виде

$$F_{vJ} = \sum_{l,j} Y_{lj}\left(v + \frac{1}{2}\right)^l J^j(J+1)^j, \tag{1.29}$$

где l и j — индексы суммирования, v и J означают соответственно колебательное и вращательное квантовые числа, а Y_{lj} — коэффициенты, которые зависят от молекулярных констант. Эффективная потенциальная функция осциллирующего волчка может быть записана в форме

$$U = a_0\xi^2(1 + a_1\xi + a_2\xi^2 + \ldots) + B_eJ(J+1)(1 - 2\xi + 3\xi^2 - 4\xi^3 + \ldots), \tag{1.30}$$

где $\xi = (r - r_e)/r_e$, $B_e = h/8\pi^2\mu r_e^2$. Член, содержащий величину $B_eJ(J+1)$, учитывает воздействие вращения на эффективный потенциал.

Данхем [40] показал, что первые 15 коэффициентов Y_{ij} определяются следующим образом:

$$
\left.\begin{aligned}
Y_{00} &= B_e/8\,(3a_2 - 7a_1^2/4),\\
Y_{10} &= \omega_e\,[1 + (B_e^2/4\omega_e^2)\,(25a_4 - 95a_1a_3/2 - 67a_2^2/4 + \\
&\quad + 459a_1^2a_2/8 - 1155a_1^4/64)],\\
Y_{20} &= (B_e/2)\,[3\,(a_2 - 5a_1^2/4) + (B_e^2/2\omega_e^2)\,(245a_6 - 1365a_1a_5/2 - \\
&\quad - 885a_2a_4/2 - 1085a_3^2/4 + 8535a_1^2a_4/8 + 1707a_2^3/8 + \\
&\quad + 7335a_1a_2a_3/4 - 23865a_1^3a_3/16 - 62013a_1^2a_2^2/32 + \\
&\quad + 239985a_1^4a_2/128 - 209055a_1^6/512)],\\
Y_{30} &= (B_e^2/2\omega_e)\,(10a_4 - 35a_1a_3 - 17a_2^2/2 + 225a_1^2a_2/4 - 705a_1^4/32),\\
Y_{40} &= (5B_e^3/\omega_e^2)\,(7a_6/2 - 63a_1a_5/4 - 33a_2a_4/4 - 63a_3^2/8 + \\
&\quad + 543a_1^2a_4/16 + 75a_2^3/16 + 483a_1a_2a_3/8 - 1953a_1^3a_3/32 - \\
&\quad - 4989a_1^2a_2^2/64 + 23265a_1^4a_2/256 - 23151a_1^6/1024);
\end{aligned}\right\} \quad (1.31)
$$

$$
\left.\begin{aligned}
Y_{01} &= B_e\,\{1 + (B_e^2/2\omega_e^2)\,[15 + 14a_1 - 9a_2 + 15a_3 - 23a_1a_2 + 21\,(a_1^2 + a_1^3)/2]\},\\
Y_{11} &= (B_e^2/\omega_e)\,\{6\,(1 + a_1) + (B_e^2/\omega_e^2)\,[175 + 285a_1 - 335a_2/2 + \\
&\quad + 190a_3 - 225a_4/2 + 175a_5 + 2295a_1^2/8 - 459a_1a_2 + \\
&\quad + 1425a_1a_3/4 - 795a_1a_4/2 + 1005a_2^2/8 - 715a_2a_3/2 + \\
&\quad + 1155a_1^3/4 - 9639a_1^2a_2/16 + 5145a_1^2a_3/8 + \\
&\quad + 4677a_1a_2^2/8 - 14259a_1^3a_2/16 + 31185\,(a_1^4 + a_1^5)/128]\},\\
Y_{21} &= (6B_e^3/\omega_e^2)\,[5 + 10a_1 - 3a_2 + 5a_3 - 13a_1a_2 + 15\,(a_1^2 + a_1^3)/2],\\
Y_{31} &= (20B_e^4/\omega_e^3)\,[7 + 21a_1 - 17a_2/2 + 14a_3 - 9a_4/2 + 7a_5 + \\
&\quad + 225a_1^2/8 - 45a_1a_2 + 105a_1a_3/4 - 51a_1a_4/2 + 51a_2^2/8 - \\
&\quad - 45a_2a_3/2 + 141a_1^3/4 - 945a_1^2a_2/16 + 435a_1^2a_3/8 + \\
&\quad + 411a_1a_2^2/8 - 1509a_1^3a_2/16 + 3807\,(a_1^4 + a_1^5)/128];
\end{aligned}\right\} \quad (1.32)
$$

$$
\left.\begin{aligned}
Y_{02} &= -(4B_e^3/\omega_e^2)\,\{1 + (B_e^2/2\omega_e^2)\,[163 + 199a_1 - 119a_2 + 90a_3 - \\
&\quad - 45a_4 - 207a_1a_2 + 205a_1a_3/2 - 333a_1^2a_2/2 + \\
&\quad + 693a_1^2/4 + 46a_2^2 + 126\,(a_1^3 + a_1^4/2)]\},\\
Y_{12} &= -(12B_e^4/\omega_e^3)\left(\frac{19}{2} + 9a_1 + 9a_1^2/2 - 4a_2\right),\\
Y_{22} &= -(24B_e^5/\omega_e^4)\,[65 + 125a_1 - 61a_2 + 30a_3 - 15a_4 + \\
&\quad + 495a_1^2/4 - 117a_1a_2 + 26a_2^2 + 95a_1a_3/2 - 207a_1^2a_2/2 + 90\,(a_1^3 + a_1^4/2)];
\end{aligned}\right\} \quad (1.33)
$$

$$
\left.\begin{aligned}
Y_{03} &= 16B_e^5\,(3 + a_1)/\omega_e^4,\\
Y_{13} &= (12B_e^6/\omega_e^5)\,(233 + 279a_1 + 189a_1^2 + 63a_1^3 - 88a_1a_2 - 120a_2 + 80a_3/3),\\
Y_{04} &= -(64B_e^7/\omega_e^6)\,(13 + 9a_1 - a_2 + 9a_1^2/4).
\end{aligned}\right\} \quad (1.34)
$$

Отметим, что B_e, вообще говоря, много меньше ω_e. Для большинства молекул отношение B_e^2/ω_e^2 является величиной порядка 10^{-6}, хотя для легких молекул, таких, как H_2, это отношение достигает величины, приблизительно равной 10^{-3}. В последних случаях в выражениях для различных коэффициентов необходимо ввести дополнительные члены.

Если B_e/ω_e мало, величины Y могут быть связаны с обычными постоянными полосатых спектров:

$$\begin{aligned} &Y_{10} \approx \omega_e, && Y_{20} \approx -\omega_e x_e, && Y_{30} \approx \omega_e y_e, \\ &Y_{01} \approx B_e, && Y_{11} \approx -\alpha_e, && Y_{21} \approx \gamma_e, \\ &Y_{02} \approx -D_e, && Y_{12} \approx \beta_e, && Y_{40} \approx \omega_e z_e. \\ &Y_{03} \approx H_e, \end{aligned} \tag{1.35}$$

Эти обозначения для коэффициентов разложения энергетических уровней молекулы используются в теории, развитой Бором

$$F_{vJ} = \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^3 + \omega_e z_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^4 + \\ + B_v J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 + H_e J^3(J+1)^3 + \ldots, \tag{1.36}$$

где $B_v = B_e - \alpha_e(v+{}^1/_2) + \gamma_e(v+{}^1/_2)^2 \ldots$ (см. Герцберг [500], стр. 92 и 107).

Исследование Данхема продолжил Сандемен [114], который учел другие члены того же порядка величины, зависящие от более высоких степеней колебательного квантового числа.

Для частного случая потенциальной функции Морза Данхем показал, что все величины Y_{l0}, за исключением Y_{10} и Y_{20}, обращаются в нуль и, кроме того, в выражениях для Y_{10} и Y_{20} все члены, кроме первых, равны нулю. Вследствие простоты выражений, полученных с помощью функции Морза, и вследствие того, что эта функция очень хорошо апроксимирует действительный потенциал в области $r = r_e$, она нашла широкое применение.

Зависимость энергии от изотопических масс. Поскольку частоты линий сверхвысокочастотных спектров могут быть измерены с большой точностью и использованы для вычисления моментов инерции молекул, то такие частоты позволяют провести точные вычисления атомных или ядерных масс, или, вернее, отношения масс изотопов ядер.

С хорошим приближением мы можем использовать решение для потенциала Морза. Обычное разложение для энергетических уровней, соответствующих потенциалу Морза или другим подобным потенциалам, дается выражением (1.27), из которого, как легко показать, вытекает, что частота сверхвысокочастотного вращательного перехода, когда J изменяется на единицу, должна быть равна

$$\nu = \frac{W_{J+1} - W_J}{h} = 2B_e(J+1) - 2\alpha_e\left(v+\frac{1}{2}\right)(J+1) - 4D_e(J+1)^3 = \\ = 2B_v(J+1) + 4D_e(J+1)^3. \tag{1.37}$$

Постоянные B_e, α_e и D_e в оптике обычно выражаются в обратных сантиметрах. В приведенной выше формуле эти постоянные и, следовательно, частота выражены в герцах, которые должны быть разделены на 10^6 для перехода к мегагерцам — обычным единицам в радиоспектроскопии. Постоянные B_e и α_e могут быть непосредственно вычислены из сверхвысокочастотных спектров, если можно измерить две линии с различными значениями v, например одни и те же вращательные переходы в основном колебательном состоянии и в первом возбужденном колебательном состоянии. Член с $(J+1)^3$ часто оказывается пренебрежимо малым, так как $D_e = (4B_e^3/\omega_e^2)$ по величине меньше B_e в $4(B_e/\omega_e)^2$ раз, что составляет приблизительно 10^{-5} для большинства молекул. Однако для очень легких молекул или для больших J этот член может иметь заметную величину. В тех случаях, когда это требуется, указанный член можно вычислить с достаточной точностью, исходя из величин $B_0 \approx B_e$ и ω_e, которые обычно можно определить из оптических спектров.

Таблица 1

Молекулярные постоянные некоторых характерных двухатомных молекул

Молекула	Y_{01} (прибл B_e), *мггц*	Y_{01} (прибл B_e), *см*$^{-1}$	α_e, *мггц*	I_e, $A^2 \times a$ *е м*	r_e А	ω_e, *см*$^{-1}$	$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^3}$, *мггц*	μ *дебаи*	Литература
H^1Cl^{35}	317 510	10,591	9050	1,592	1,275	2989,74	15,94	1,18	[359, 500]
DJ^{127}	(B_0=97 537,2)	(B_0=3,25348)	1840	(I_0=5,183)	1,604	1630	1,56	0,38	[822, 867, 919]
$C^{12}O^{16}$	57 897,5	1,93124	524,0	8,731	1,128	2170,21	0,1834	0,10	[359, 486]
$C^{13}O^{16}$	55 344,9	1,84610	488,3	9,134	1,128	2074,81	0,1753	0,10	[486]
$Cl^{35}F^{19}$	15 483,69	0,516479	130,67	32,65	1,628	793,2	0,02626	0,88	[392]
$Cl^{37}F^{19}$	15 189,22	0,506657	126,96	33,28	1,628	778,6	0,02527	0,88	
$Br^{79}F^{19}$	10 706,9	0,357143	156,3	47,21	1,759	671	0,0121	1,29	[563]
$Br^{81}F^{19}$	10 655,7	0,355435	155,8	47,44	1,759	670	0,0121	1,29	
$K^{41}Cl^{35}$	3 767,394	0,125667	22,865	134,2	2,667	300	0,003	10,48	[929, 1057]
$K^{39}Cl^{35}$	3 856,370	0,128634	23,680	131,1	2,667	300	0,003	10,48	
$K^{39}Cl^{37}$	3 746,583	0,124972	22,676	134,9	2,667	300	0,003	10,48	
$J^{127}Cl^{35}$	3 422,300	0,114155	16,06	147,7	2,321	384,2	0,00121	0,65	[352]
$J^{127}Cl^{37}$	3 277,365	0,109320	15,05	154,2	2,321	376	0,00111	0,65	

Если ядерные массы известны из масс-спектроскопических или других измерений, то определение B_e дает возможность вычислить междуядерное расстояние r_e, ибо B_e связано с моментом инерции I_e выражением

$$r_e = \sqrt{\frac{I_e}{\mu}} = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 B_e \mu}}, \tag{1.38}$$

где $\mu = M_1 M_2/(M_1 + M_2)$ — приведенная масса. Точность, с которой r_e может быть определено для двухатомной молекулы, определяется главным образом степенью точности, с которой известна постоянная Планка h, входящая в формулу для вычисления I_e из B_e. Наиболее точное значение этой постоянной следующее:

$$h = (6{,}6252 \pm 0{,}0005) \cdot 10^{-27} \ эрг \cdot сек.$$

(см. Дю-Монд и Коэн [881]), так что r_e может быть определено с точностью до 1/6000. В большинстве случаев величину B_e удобнее выражать в мегагерцах, r_e — в ангстремах, μ — в атомных единицах массы (*а. е. м.*), а I_e — в $г \cdot см^2$.

В этих единицах

$$I_e = \frac{5{,}055 \cdot 10^5}{B_e} = \frac{I_e}{1{,}6598 \cdot 10^{-40}} \tag{1.39}$$

и

$$r_e = \sqrt{\frac{5{,}055 \cdot 10^5}{\mu B_e}}. \tag{1.40}$$

Таблица 2

Молекулярные постоянные двухатомных молекул, вращательные спектры которых были исследованы в сверхвысокочастотном диапазоне

Молекула	Y_{01} (прибл. Be), *мггц*	α_e, *мггц*	r_e, Å	μ, *дебаи*	Литература
DBr^{79}	(B_0=127 358,2)	2500	1,414	0,79	[359, 727, 1044]
DJ	(B_0= 97 537,2)	1840	1,604	0,38	[822, 867, 919]
FCl^{35}	15 483,69	130,67	1,628	0,881	[392]
$Br^{79}Cl^{35}$	4 570,92	23,22	2,138	0,57	[564]
JCl^{35}	3 422,300	16,06	2,321	0,65	[352]
FBr^{79}	10 706,9	156,3	1,759	1,29	[563]
$C^{12}O^{16}$	57 897,5	524,0	1,128	0,10	[359, 486]
$C^{12}S^{32}$	24 584,352	177,544	1,535	2,0	[858]
$N^{14}O^{16}$	51 084,5	534	1,151	0,16	[359, 867, 1038]
Li^6Br^{79}	19 161,51	208,8	2,170	6,19	[1057]
Li^6J	15 381,45	152,6	2,392	6,25	
$NaCl^{35}$	6 536,86	48,28	2,361	8,5	[817, 1122]
$NaBr^{79}$	4 534,51	28,25	2,502	—	[1057]
NaJ	3 531,76	19,44	2,712	—	
$K^{39}Cl^{35}$	3 856,370	23,680	2,667	10,48	[929, 1122]
$K^{39}Br^{79}$	2 434,947	12,136	2,821	10,41	[887]
$K^{39}J$	1 825,01	8,034	3,048	11,05	
$Rb^{85}Cl^{35}$	2 627,400	13,601	2,787	—	[1057]
$Rb^{85}Br^{79}$	1 424,83	5,578	2,945	—	
$Rb^{85}J$	984,31	3,281	3,177	—	
CsF	5 527,27	33,13	2,345	7,874	[450, 1057]
$CsCl^{35}$	2 161,20	10,085	2,906	10,40	[648, 817, 1057]
$CsBr^{79}$	1 081,34	3,718	3,072	—	[1057]
CsJ	708,36	2,044	3,215	12,1	

В табл. 1 приведены постоянные ряда характерных двухатомных молекул. В табл. 2 сведены постоянные для одной из изотопических комбинаций. Значения постоянных для других изотопических комбинаций могут быть найдены с помощью соотношений, полученных из формул (1.28):

$$\omega_e \sim \frac{1}{\sqrt{\mu}}, \quad B_e \sim \frac{1}{\mu}, \quad \alpha_e \sim \frac{1}{\mu^{3/2}}, \quad D_e \sim \frac{1}{\mu^2}. \tag{1.41}$$

Величины, приведенные в табл. 1, в некоторых случаях были вычислены с помощью этих соотношений.

§ 3. ИЗМЕРЕНИЯ МАСС

Если величины B_e измерены для двух изотопических комбинаций, то отношение приведенных масс выражается непосредственно через отношение величин B_e, т. е.

$$\frac{\mu^{(1)}}{\mu^{(2)}} = \frac{B_e^{(2)}}{B_e^{(1)}} = \frac{M_1 (M + M_2)}{M_2 (M + M_1)} \tag{1.42}$$

или

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{(M/M_2)\,(B_e^{(2)}/B_e^{(1)})}{1 + M/M_2 - B_e^{(2)}/B_e^{(1)}}, \tag{1.43}$$

где M_1 и M_2 — массы двух изотопов; M — масса другого ядра в молекуле. Из соотношения (1.43) и радиоспектроскопических измерений отношения $B_e^{(2)}/B_e^{(1)}$ можно с большой точностью определить отношение масс M_1/M_2. Отношение M/M_2 нужно знать с меньшей точностью, так как оно входит как в числитель, так и в знаменатель. Постоянная Планка и другие постоянные, которые требуются для вычисления r_e по величине B_e, в окончательную расчетную формулу не входят. Таким методом из спектров JCl и FCl было найдено отношение масс изотопов Cl^{35} и Cl^{37}. Полученные величины приведены в табл. 3 вместе с результатами других радиоспектроскопических исследований трехатомной молекулы ClCN и с результатами, полученными в масс-спектроскопических работах и работах по распаду ядер. Из табл. 3 можно видеть, что эти значения хорошо согласуются с результатами других измерений и с очень большой точностью определяют отношение масс Cl^{35}/Cl^{37}. Может показаться, что в пределах указанных ошибок теоретическое рассмотрение не вносит каких-либо неопределенностей, которые могли бы влиять на величину отношения масс. Однако радиоспектроскопические измерения можно провести с гораздо большей точностью, и тогда возникает необходимость учитывать очень малые эффекты, которые могут привести к погрешностям. Такие эффекты наблюдались в оптических спектрах гидридов, где они велики вследствие сильного различия между массами H^1 и H^2, а также быстрого вращения и колебания с большими амплитудами (см., например, Крофорд и Джоргенсен [65, 66, 79]).

Таблица 3

Отношение масс Cl^{35}/Cl^{37}

Метод определения	Значение отношения Cl^{35}/Cl^{37}	Литература
Масс-спектроскопический	0,9459777 ± 20	[598]
Ядерных реакций	0,9459893 ± 110	[122]
Радиоспектроскопический (JCl) . .	0,9459801 ± 50	[352]
» (FCl) . .	0,9459775 ± 40	[392]
Молекулярных пучков (KCl) . . .	0,9459803 ± 15	[929]
Радиоспектроскопический (CsCl) . .	0,9459781 ± 30	[1057]
» (ClCN) .	0,9459906 ± 120	[518]

Наиболее существенные ошибки при измерении отношений масс по данным вращательных спектров двухатомных молекул (помимо ошибок при измерении величины B_e) могут быть отнесены за счет трех следующих причин:

1) отклонение потенциальной функции от квадратичной;

2) неопределенность в поведении электронов, в том числе и разрыв L-связи;

3) неточное знание массы другого атома в молекуле, т. е. M/M_2.

Отклонение потенциала от квадратичного было частично учтено функцией Морза, но если для хорошей апроксимации потенциальной кривой этого недостаточно, то можно пользоваться методом Данхема.

Наиболее близким к B_e является коэффициент Данхема Y_{01}. Действительно,

$$Y_{01} = B_e\{1 + B_e^2/2\omega_e^2[15 + 14a_1 - 9a_2 + 15a_3 - 23a_1a_2 + 21(a_1^2 + a_1^3)/2]\}, \quad (1.31)$$

где $a_1, a_2 \ldots,$ — коэффициенты в разложении потенциальной кривой по степеням $(r - r_e)/r_e$ [см. (1.30)]. Тогда

$$Y_{01} = B_e\left[1 + \left(\frac{B_e^2}{\omega_e^2}\right)\beta_{01}\right], \quad (1.44)$$

где β_{01} не зависит от M_1 и M_2

$$\frac{Y_{01}(\mu_1)}{Y_{01}(\mu_2)} = \frac{\mu_2}{\mu_1}\left[1 + \beta_{01}\left(\frac{B_e^2}{\omega_e^2}\right)\left(\frac{\mu_2 - \mu_1}{\mu_2}\right)\right]; \quad (1.45)$$

как показал Данхем, β_{01} может быть получено из спектроскопических исследований

$$\beta_{01} = \frac{Y_{10}^2 Y_{21}}{4Y_{01}^3} + \frac{16a_1Y_{20}}{3Y_{01}} - 8a_1 - 6a_1^2 + 4a_1^3, \quad (1.46)$$

$$a_1 = \frac{Y_{11}Y_{10}}{6Y_{01}^2} - 1.$$

Поскольку β_{01} в выражении для Y_{01} умножается на (B_e^2/ω_e^2), оно будет входить как малая поправка и коэффициенты в выражении для β_{01} с достаточной точностью можно заменить приближенными величинами, согласно (1.35), т. е.

$$Y_{10} \approx \omega_e, \quad Y_{01} \approx B_e, \quad Y_{21} \approx \gamma_e, \quad Y_{20} \approx -\omega_e x_e, \quad Y_{11} \approx -\alpha_e, \quad a_1 \approx -\frac{\alpha_e\omega_e}{6B_e^2} - 1.$$

Например, в случае JCl значение β_{01} равно приблизительно 50, так что соответствующая поправка к отношению масс, вытекающая из радиоспектроскопических измерений, равна $50(B_e^2/\omega_e^2)[(\mu^{37} - \mu^{35})/\mu^{35}] = 2 \cdot 10^{-7}$. Так как точность современных измерений составляет около $2 \cdot 10^{-6}$, то ее увеличение в 10 раз сделало бы эту поправку заметной.

При вычислении момента инерции молекулы обычно предполагают, что каждый атом имеет соответствующее число электронов и является нейтральным и что вся масса атома сосредоточена в точке. Так, для двухатомных молекул момент инерции обычно записывается как $I_e = [M_1M_2/(M_1 + M_2)]\,r_e^2$, где M_1 и M_2 — массы нейтральных атомов. Такое приближение является хорошим только в случаях, когда электроны очень легки по сравнению с ядрами, масса которых на самом деле сосредоточена в пределах очень малого радиуса. Однако неопределенности в расположении и поведении электронов во вращающейся молекуле оказывают заметное влияние на момент инерции. Например, в случае NaCl было бы более правильным связывать с Cl массу электронов, число которых на единицу больше, чем в нейтральном атоме, а с Na на один электрон меньше, ибо эта молекула является по существу молекулой ионного типа, или Na^+Cl^-. В случаях молекул LiBr и LiJ из вращательного спектра вытекает значение отношения масс двух изотопов Li, которое находится в согласии с другими соответствующими измерениями только в том случае, когда

предполагается, что Li имеет один недостающий электрон (т. е. Li^+) (Хониг, Мандел, Ститч и Таунс [1057]).

Электроны не сконцентрированы непосредственно вблизи ядер, а распределены (более или менее сферически) вокруг них на некотором расстоянии. Следовательно, моменты инерции будут больше тех, которые получаются при расчете, предполагающем, что вся масса атома сосредоточена в точке. Можно ожидать, что это увеличение приблизительно равно моменту инерции электронов относительно соответствующих ядер. Последняя поправка к моменту инерции могла бы быть довольно большой, но, к счастью, это не так, потому что сферическая оболочка электронов атома в действительности не вращается вместе с молекулой как одно целое. Этот эффект известен как «эффект скольжения», который заключается в том, что при вращении молекулы сферические оболочки электронов сохраняют неизменную ориентацию в пространстве (см. Вик Г. [362] и гл. 8 настоящей книги). Однако оболочка валентных электронов не является полностью сферической и необходимо принимать во внимание, что она частично вращается вместе с молекулой, внося тем самым вклад в момент инерции, приблизительно равный nmr^2, где n — число вращающихся валентных электронов, m — масса электрона и r — некоторое среднее расстояние электронов от ядер, с которыми они связаны. Эта поправка по величине приблизительно такого же порядка, что и неопределенность момента инерции, обусловливаемая неопределенностью положения одного электрона в молекуле. Если n считать равным 1 и $r = r_e$, то ошибка в определении момента инерции будет порядка mr_e^2, т. е. относительная ошибка равна $m(M_1 + M)/M_1M$. Эта величина меньше 0,0001 почти для всех атомов, и, следовательно, она не должна оказывать влияния на вычисление r_e из B_e. Однако рассматриваемая поправка сказывается при определении отношений масс, внося относительную ошибку в отношение масс M_1/M_2, равную $m(M_1 - M_2)/M_1M_2$. Для молекулы JCl эта относительная ошибка составляет $8 \cdot 10^{-7}$, что по порядку величины равно другим ошибкам, которые были рассмотрены выше. В то же время для легкого ядра Li в молекуле LiJ такой эффект был бы равен по величине 10^{-5} и легко мог бы быть обнаружен.

При рассмотрении разрыва L-связи необходимо также учитывать поведение электронов в процессе вращения; этот эффект тесно примыкает к вышеупомянутым, хотя он и может быть описан несколько другим методом. Вращательный момент молекулы может в очень малой степени передаваться молекулярным электронам. Вращение стремится возбудить валентные электроны из их нормального $^1\Sigma$-состояния в возбужденное $^1\Pi$-состояние, которое имеет момент количества движения, равный единице, и, следовательно, несколько измененную вращательную энергию. Теоретически это явление, известное как разрыв L-связи, очень трудно количественно оценить, так как электронные волновые функции возбужденных состояний известны с малой точностью. Однако этот эффект можно оценить приближенно, исходя из экспериментальных результатов. Поскольку в Π-состоянии имеются электронный момент количества движения и магнитный момент, даже малое возбуждение этого состояния вносит значительный вклад в магнитный момент вращающейся молекулы, который по порядку величины равен ядерному магнетону, т. е. $^1/_{2000}$ магнетона Бора. Следовательно, измерение молекулярного магнитного момента позволяет грубо оценить степень разрыва L-связи и его воздействия на вращательную энергию.

Электроны, находящиеся в Π-состоянии, также создают большое магнитное поле в месте нахождения ядер, что приводит к сверхтонкому взаимодействию этих электронов с ядрами. Хотя это не единственный источник магнитного сверхтонкого взаимодействия во вращающейся молекуле, однако возможно, что он будет давать основной вклад в это взаимодействие, так что измерение магнитной сверхтонкой структуры позволит оценить эффект разрыва L-связи.

Такая оценка эффекта разрыва L-связи в молекулах JCl и FCl приводит к неточности в определении отношения масс Cl^{35}/Cl^{37}, составляющей около 10^{-6}. Эта величина настолько велика, что ее необходимо учитывать при точных радиоспектроскопических измерениях. В более легких молекулах, которые вращаются быстрее, ошибки вследствие разрыва L-связи, вообще говоря, будут еще больше.

Упомянутые электронные эффекты и их взаимосвязь будут рассмотрены несколько подробнее в гл. 8, где показано, что полный вклад электронов в кинетическую энергию вращения молекулы, находящейся в $^1\Sigma$-состоянии, можно оценить путем измерения магнитного момента молекулы, связанного с ее вращением. Магнитный момент молекулы в $^1\Sigma$-состоянии возникает вследствие вращения как ядерных, так и электронных зарядов. Вклад от ядер может быть рассчитан, исходя из предположения, что они образуют жесткий вращающийся остов. Если момент, создаваемый ядрами, вычесть из измеренного магнитного момента, то мы определим вклад электронов. Изменение во вращательной энергии, обусловленное движением электронов, согласно соотношениям (8.29) и (11.15), равно

$$W_R = g_e J(J+1)hB_e, \tag{1.47}$$

где $g_e J$ — магнитный момент, создаваемый движением всех электронов и выраженный в магнетонах Бора. Это равенство дает возможность оценивать поправки, обусловливаемые любыми эффектами, связанными с движением электронов [например, типа (2), рассмотренного выше].

Наконец, рассмотрим вопрос о том, насколько точно можно определить массу атома M, которая до этого не была измерена. Как видно из формулы (1.42), для определения M_1/M_2 отношение M/M_2 предполагается известным. Относительная ошибка ε в определении отношения M/M_2 связана с относительной ошибкой δ в определении M_1/M_2 соотношением

$$\delta = \frac{(M_2 - M_1)\varepsilon}{M + M_2}. \tag{1.48}$$

Очевидно, что, когда относительное изменение веса молекулы $(M_2 - M_1)/(M + M_2)$ мало, отношение M/M_2 не нужно знать с большой точностью. Ошибка, обусловливаемая неточностью знания M/M_2, не связана, конечно, с недостаточностью теоретических сведений о поведении молекулы, как это было в случае ошибок (1) и (2), рассмотренных на стр. 26. Однако недостаточная точность, с которой известна величина M/M_2, может часто приводить к таким ошибкам в определении M_1/M_2, которые имеют тот же порядок величины, что и ошибки типа (1) и (2).

Точность радиоспектроскопических измерений масс определяется именно теми трудностями, о которых шла речь выше. Поскольку точность измерений величины B_e методами радиоспектроскопии может быть довольно легко увеличена примерно в 10 раз, то упомянутые эффекты приводят к ограничению предельной точности определения отношения масс, которая для большинства случаев составляет величину примерно 10^{-6}. Этот предел, конечно, представляет весьма высокую точность, которую обычно невозможно достигнуть с помощью других методов, т. е. такую точность, которая приводит к ошибке, составляющей 10^{-4} единицы массы при массе атома, равной 100 единицам.

§ 4. ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ И ПРАВИЛА ОТБОРА

Взаимодействие молекулы с электромагнитным полем приводит к испусканию или поглощению только в том случае, если молекула обладает электрическим или магнитным дипольным моментом μ. Обычно положительные и отрицательные заряды молекулы образуют электрический дипольный момент.

Например, в молекуле JCl ион Cl имеет избыточный отрицательный заряд, а J имеет избыточный положительный заряд, так что молекула представляет собой маленький вращающийся диполь, который во многих отношениях ведет себя подобно маленькой антенне при излучении или поглощении электромагнитных волн, частота которых совпадает с частотой ее вращения. При этом интенсивность излучения мала, так как молекула очень мала (приблизительно 10^{-8} *см*) по сравнению с длиной излучаемой волны (приблизительно 1 *см*).

Как будет более строго показано в гл. 13, интенсивность узкой сверхвысокочастотной линии поглощения в газе можно обычно записать в виде

$$\gamma = \frac{8\pi^2 N f |\mu_{ij}|^2 \nu^2 \Delta\nu}{3ckT[(\nu-\nu_0)^2+(\Delta\nu)^2]}, \tag{1.49}$$

где N — число молекул в 1 $см^3$ в поглощающей ячейке; f — относительное число молекул, находящихся в нижнем из двух состояний, между которыми происходит рассматриваемый переход; $|\mu_{ij}|^2$ — квадрат абсолютной величины матричного элемента дипольного момента для данного перехода, просуммированный по трем взаимно перпендикулярным направлениям в пространстве; ν — частота; ν_0 — резонансная частота, которая с хорошим приближением равна центральной частоте линии поглощения; $\Delta\nu$ — полуширина линии; c — скорость света; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. Линия имеет максимум поглощения на частоте, близкой к $\nu=\nu_0$, который равен

$$\gamma_{\text{макс.}} = \frac{8\pi^2 N f |\mu_{ij}|^2 \nu_0^2}{3ckT\Delta\nu}. \tag{1.50}$$

Относительное число молекул в заданном колебательном состоянии с энергией $h\omega_e(v+{}^1/_2)$ определяется выражением

$$f_v = \frac{e^{-h\omega_e(v+1/2)/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{(h\omega_e/kT)(n+1/2)}} = e^{-vh\omega_e/kT}(1-e^{-h\omega_e/kT}), \tag{1 51}$$

так как

$$1+e^{-h\omega_e/kT}+e^{-2h\omega_e/kT}+e^{-3h\omega_e/kT}+\ldots=\frac{1}{1-e^{-h\omega_e/kT}}. \tag{1 52}$$

Из всех молекул, находящихся в данном колебательном состоянии, мы должны выбрать только те, которые находятся в заданном вращательном состоянии J. Определив их относительное число f_J, мы получим интересующее нас относительное число для заданного состояния $f=f_v f_J$, которое входит в выражение (1.50). Момент количества движения J может быть ориентирован в пространстве различно, соответственно разным возможным значениям магнитного квантового числа $M=J,\ J-1,\ J-2,\ \ldots,\ -J$ Относительное число молекул, имеющих момент J, равно

$$f_J = \frac{(2J+1)\,e^{-hBJ(J+1)/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)\,e^{-hBn(n+1)/kT}}. \tag{1.53}$$

Если hB/kT достаточно мало, то сумма (часто называемая вращательной статистической суммой) может быть заменена интегралом

$$\sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)\,e^{-hBn(n+1)/kT}=\int_0^{\infty}(2x+1)\,e^{-hBx(x+1)/kT}\,dx=\frac{kT}{hB}. \tag{1.54}$$

В случае, когда hB/kT не мало и требуется более точное выражение для вращательной статистической суммы, можно пользоваться разложением

в ряд

$$\sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)\,e^{-hBn\,(n+1)/kT}=$$

$$=\frac{kT}{hB}+\frac{1}{3}+\frac{1}{15}\,\frac{hB}{kT}+\frac{4}{315}\left(\frac{hB}{kT}\right)^2+\frac{1}{315}\left(\frac{hB}{kT}\right)^3+\ldots. \qquad (1.55)$$

Учитывая только первый член этого разложения, можно написать

$$f_J=\frac{(2J+1)\,hBe^{-hBJ\,(J+1)/kT}}{kT}. \qquad (1.56)$$

При комнатной температуре для большинства случаев вращательных сверхвысокочастотных спектров $hB/kT\approx{}^1/_{200}$, так что $e^{-hBJ\,(J+1)/kT}$ можно приближенно заменить единицей для малых значений J. Следовательно,

$$f=(2J+1)\,\frac{hB}{kT}\,e^{-vh\omega_e/kT}\,(1-e^{-h\omega_e/kT}). \qquad (1.57)$$

Матричные элементы дипольного момента. Дипольный момент макроскопической системы зарядов, расположенных на оси z, определяется выражением

$$\mu=\sum_i e_i z_i \quad \text{или} \quad \int \rho(z)\,z\,dz, \qquad (1.58)$$

где e_i — величина i-го заряда и z_i — его координата. В интегральной форме $\rho(z)$ означает плотность заряда на единицу длины. Линейную молекулу можно рассматривать как молекулу, имеющую собственный или постоянный дипольный момент, который ориентирован вдоль ее оси. Однако ориентация молекулы не остается неподвижной в пространстве, и поэтому, если молекула не подвержена воздействию внешних электрических полей или других сил, ее средний дипольный момент в любом направлении равен нулю.

Мерой того, насколько эффективно электрическое поле, направленное вдоль оси z, сообщает вращающейся молекуле вращающий момент или насколько оно эффективно индуцирует переход от состояния J,M к состоянию J',M', является матричный элемент дипольного момента

$$\mu_z(J,M,J',M')=\int \psi^*_{JM}\,\mu_z\psi_{J'M'}\,d\tau. \qquad (1.59)$$

Здесь μ_z — проекция дипольного момента молекулы на ось z; ψ_{JM} — молекулярная волновая функция состояния с полным моментом количества движения J и магнитным квантовым числом M. Аналогично электрическим полям в направлениях x или y соответствуют матричные элементы

$$\mu_x(J,M,J',M')=\int \psi^*_{JM}\,\mu_x\,\psi_{J'M'}\,d\tau, \qquad (1.60)$$

$$\mu_y(J,M,J',M')=\int \psi^*_{JM}\,\mu_y\,\psi_{J'M'}\,d\tau. \qquad (1.61)$$

Интенсивность поглощения или испускания поляризованного излучения (электрический вектор направлен вдоль оси x, y или z), которое происходит в результате перехода между состояниями J, M и J', M', пропорциональна

$$|\mu_x(J,M,J',M')|^2, \quad |\mu_y(J,M,J',M')|^2, \quad |\mu_z(J,M,J',M')|^2$$

соответственно. В выражении (1.50) для интенсивности линии поглощения, где подразумевается, что либо излучение не поляризовано, либо молекулы случайно распределены по состояниям с различным M, величина $|\mu_{ij}|^2$

равна

$$|\mu_{ij}|^2 = \sum_{M'} |\mu_x(J, M, J', M')|^2 + |\mu_y(J, M, J', M')|^2 + |\mu_z(J, M, J', M')|^2. \quad (1\ 62)$$

Вводя сферические координаты, неподвижные в пространстве, компоненты дипольного момента можно записать в виде

$$\mu_x = \mu \sin\theta \cos\varphi, \quad \mu_y = \mu \sin\theta \sin\varphi, \quad \mu_z = \mu \cos\theta. \quad (1.63)$$

В этих координатах матричные элементы выражаются следующим образом

$$\mu_x(J, M, J', M') = \mu \int \psi^*_{JM} \sin\theta \cos\varphi \, \psi_{J'M'} \, d\tau,$$

$$\mu_y(J, M, J', M') = \mu \int \psi^*_{JM} \sin\theta \sin\varphi \, \psi_{J'M'} \, d\tau, \quad (1\ 64)$$

$$\mu_z(J, M, J', M') = \mu \int \psi^*_{JM} \cos\theta \, \psi_{J'M'} \, d\tau,$$

где ψ_{JM} — собственная функция вращающейся молекулы.

Подставляя в эти выражения собственные функции жесткого волчка (1.5) и (1.6) и принимая во внимание, что $d\tau = \sin\theta \, d\varphi \, d\theta$, получаем

$$\mu_z(J, M, J', M') = \mu N_{JM} N_{J'M'} \int_0^{\pi} P_J^{|M|}(\cos\theta) \cos\theta \, P_{J'}^{|M'|}(\cos\theta) \sin\theta \, d\theta \times$$

$$\times \int_0^{2\pi} e^{-iM\varphi} e^{iM'\varphi} \, d\varphi, \quad (1.65)$$

где N_{JM} и $N_{J'M'}$ — нормирующие множители для ψ_{JM} и $\psi_{J'M'}$,

$$N_{JM} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[\frac{(2J+1)(J-|M|)!}{2(J+|M|)!} \right]^{1/2}. \quad (1.66)$$

Если $M = M'$, то второй интеграл в выражении (1.65) равен 2π; во всех других случаях он равен нулю. Первый интеграл можно вычислить, используя свойства полиномов Лежандра (Герцберг [500], стр. 73; Паулинг и Вильсон [70], стр. 307; Смайт [566], стр. 136):

$$\cos\theta \, P_J^{|M|}(\cos\theta) = \frac{J+|M|}{2J+1} P_{J-1}^{|M|}(\cos\theta) + \frac{J-|M|+1}{2J+1} P_{J+1}^{|M|}(\cos\theta). \quad (1\ 67)$$

Помня, что M должно быть равно M', получаем

$$\mu_z(J, M, J', M) = 2\pi\mu N_{JM} N_{J'M} \left[\frac{J+M}{2J+1} \int P_{J-1}^{|M|}(\cos\theta) \, P_{J'}^{|M|}(\cos\theta) \sin\theta \, d\theta + \right.$$

$$\left. + \frac{J-|M|+1}{2J+1} \int P_{J+1}^{|M|}(\cos\theta) \, P_{J'}^{|M|}(\cos\theta) \sin\theta \, d\theta \right]. \quad (1.68)$$

Этот интеграл обращается в нуль, если не выполняется условие $J' = J \pm 1$; отсюда вытекает правило отбора $\Delta J = \pm 1$. Пусть J относится к нижнему состоянию, так что

$$J' = J + 1.$$

Тогда первый интеграл обращается в нуль и мы получим

$$\mu_z(J, M, J', M) = 2\pi\mu \frac{N_{JM}}{N_{J+1, M}} \frac{J-|M|+1}{2J+1} \int N^2_{J+1, m} [P_{J+1}^{|M|}(\cos\theta)]^2 \sin\theta \, d\theta. \quad (1.69)$$

Оставшийся интеграл является нормировочным, и при нашем выборе нормировочного множителя он равен $1/2\pi$. Подставляя выражения для величин

N_{JM} и $N_{J+1,\,M}$, получаем

$$\mu_z(J, M, J+1, M) = \mu \sqrt{\frac{(J+1)^2 - M^2}{(2J+1)(2J+3)}}. \tag{1.70}$$

Аналогично μ_x и μ_y равны нулю, если $J \neq J' \pm 1$ и $M \neq M' \pm 1$. В случае $J = J' \pm 1$ и $M = M' \pm 1$ получим

$$\mu_x(J, M, J+1, M+1) = -i\mu_y(J, M, J+1, M+1) = -\frac{\mu}{2}\sqrt{\frac{(J+M+2)(J+M+1)}{(2J+1)(2J+3)}}, \tag{1.71}$$

$$\mu_x(J, M, J+1, M-1) = i\mu_y(J, M, J+1, M-1) = \frac{\mu}{2}\sqrt{\frac{(J-M+1)(J-M+2)}{(2J+1)(2J+3)}}. \tag{1.72}$$

Знаки или «фазы» матричных элементов (1.71) и (1.72) обычно не играют роли и могут быть положительными или отрицательными в соответствии с определением $P_J^{|M|}(\cos\theta)$. Здесь знаки выбраны так, как это было сделано Кондоном и Шортли [64].

Таким образом, вероятность того, что электрическое поле, направленное вдоль оси z, индуцирует поглощение излучения данной молекулой, находящейся в состоянии J, M, пропорциональна

$$|\mu_z|^2 = \mu^2 \frac{(J+1)^2 - M^2}{(2J+1)(2J+3)}, \tag{1.73}$$

причем может происходить только переход $J+1, M \leftarrow J, M$. Здесь стрелка указывает, что в результате процесса поглощения происходит переход от состояния J, M к состоянию $J+1, M$ [1]). Вероятность испускания излучения той же поляризации в результате перехода $J+1, M \rightarrow J, M$ также пропорциональна $|\mu_z|^2$. Для излучения с направлением электрического вектора по осям x или y вероятность поглощения пропорциональна величинам

$$|\mu_x|^2 = \frac{\mu^2}{4}\frac{(J+M+2)(J+M+1)}{(2J+1)(2J+3)} \tag{1.74}$$

для перехода $J+1,\ M+1 \leftarrow J, M$ и

$$|\mu_x|^2 = \frac{\mu^2}{4}\frac{(J-M+1)(J-M+2)}{(2J+1)(2J+3)} \tag{1.75}$$

для перехода $J+1,\ M-1 \leftarrow J, M$.

Когда электрический вектор направлен вдоль оси z, тот факт, что M — момент вращения вокруг оси z — не может меняться, легко понять, ибо в этом случае отсутствует вращающий момент, стремящийся поворачивать молекулу вокруг оси z. В случае, когда электрическое поле направлено вдоль x или y, существует вращающий момент вокруг оси z и M изменяется на единицу.

Пользуясь выражениями (1.73) — (1.75), можно показать, что для любого заданного начального состояния

$$|\mu_{ij}|^2 = \sum_{M'} |\mu_x(J, M, J', M')|^2 + |\mu_y(J, M, J', M')|^2 + |\mu_z(J, M, J', M')|^2,$$

$$|\mu_{ij}|^2 = \mu^2 \frac{(J+1)}{(2J+1)} \quad \text{для перехода} \quad J+1 \leftarrow J, \tag{1.76}$$

---

[1]) В спектроскопии для обозначения перехода принято писать сначала состояние с более высокой энергией. Для процесса поглощения, который является характерным типом переходов в случае радиоспектроскопии, это означает, что конечное состояние в написании предшествует начальному. Мы будем придерживаться этого правила, хотя в большей части предыдущих радиоспектроскопических работ сначала писалось нижнее состояние.

$$|\mu_{ij}|^2=\mu^2\frac{J+1}{2J+3} \text{ для перехода } J+1\rightarrow J.$$

Это выражение не зависит от M, как это и должно быть, поскольку оно выражает вероятность поглощения неполяризованного излучения, которое не должно зависеть от ориентации молекулы.

Отметим, что, хотя взаимно обратным переходам $J', M'\leftarrow J, M$ и $J, M\leftarrow J', M'$ соответствуют одни и те же матричные элементы, средний матричный элемент для перехода $J+1\leftarrow J$, согласно (1.76), больше матричного элемента обратного перехода $J+1\rightarrow J$. Такое соотношение должно выполняться, чтобы при переходах могло поддерживаться тепловое равновесие, так как число состояний с моментом $J+1$ равно $2J+3$, а с моментом J только $2J+1$.

Максимальные интенсивности линий поглощения. Комбинируя формулы (1.57) и (1.76) для поглощения, при котором $J+1\leftarrow J$, получаем

$$|\mu_{ij}|^2 f=\mu^2\frac{hB(J+1)}{kT}f_v=\frac{\mu^2 f_v}{2kT}h\nu_0,$$

где f_v — относительное число молекул, находящееся в рассматриваемом колебательном состоянии. Максимальная интенсивность линии поглощения для двухатомной молекулы, согласно (1.50), равна

$$\gamma_{\text{макс}}=\frac{4\pi^2 hNf_v\mu^2\nu_0^3}{3c(kT)^2\Delta\nu}. \qquad (1.77)$$

Так как полуширина линии $\Delta\nu$ при низких давлениях пропорциональна плотности молекул N, то $N/\Delta\nu$ и, следовательно, $\gamma_{\text{макс.}}$ остаются постоянными при давлениях примерно от 1 до 10^5 μ, т. е. от 10^{-3} до 100 *мм рт. ст.* Обычно величина $\Delta\nu$ приводится для давления 1 *мм рт. ст.* Подставляя численные значения универсальных постоянных, формулу (1.77) можно переписать в виде

$$\gamma_{\text{макс.}}=5{,}48\cdot10^{-17}f_v\frac{\mu^2\nu_0^3}{\Delta\nu}, \qquad (1.78)$$

где μ выражено в дебаях, или в 10^{-18} CGSE, ν_0 и $\Delta\nu$ измеряются в мегагерцах, а T считалось равным 300°K. Типичными величинами будут следующие: $f_v\approx1$, $\mu=1$, $\nu_0=30\,000$ ($\lambda=1$ *см*), $\Delta\nu=15$, что дает $\gamma_{\text{макс.}}=10^{-4}$ *см*$^{-1}$. Такая величина $\gamma_{\text{макс.}}$ соответствует достаточно сильному поглощению для радиоспектроскопического эксперимента — 1% поглощения на 1 *м* длины. Вследствие сильной зависимости интенсивности от ν_0 линии поглощения при длинах волн, больших 10 *см*, обычно бывают очень слабыми и их наблюдение связано с серьезными трудностями, в то время как линии, соответствующие длинам волн порядка 1 *мм*, достаточно интенсивны.

Измеряя интенсивность и пользуясь формулой (1.78), в некоторых случаях можно оценить $\Delta\nu$, если известно μ. Хотя дипольные моменты обычно более точно определяются с помощью эффекта Штарка (см. гл. 10), однако их можно также определять с точностью до нескольких процентов из (1.78) путем измерения интенсивности $\gamma_{\text{макс.}}$ и полуширины линии $\Delta\nu$.

Выражение (1.77) свидетельствует о том, что интенсивность поглощения $\gamma_{\text{макс.}}$ быстро увеличивается с уменьшением температуры T. Поэтому часто имеет смысл усиливать линии поглощения, понижая температуру газа до $-78°$ C (сухой лед) и еще ниже, если давление пара достаточно велико. Точная зависимость $\gamma_{\text{макс.}}$ от T определяется температурной зависимостью $\Delta\nu$. Как будет показано в гл. 13, $\Delta\nu$ изменяется, как T^n, где $-1\leqslant n\leqslant-1/2$. Даже при $n=-1/2$ величина $\gamma_{\text{макс.}}$ может быть увеличена путем понижения температуры газа T.

Глава 2

ЛИНЕЙНЫЕ МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

§ 1. ЧИСТО ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ; ОБЩИЕ СООБРАЖЕНИЯ

Спектр линейной многоатомной молекулы во многом подобен спектру двухатомной молекулы, за исключением усложнений, вносимых новыми типами колебаний, которые становятся возможными в многоатомной молекуле. Линейная многоатомная молекула обладает очень малым моментом инерции относительно молекулярной оси, в силу чего вращение относительно этой оси маловероятно. Благодаря этому линейная молекула вращается относительно оси, которая перпендикулярна к молекулярной, и ее вращательная энергия определяется тем же выражением, что и в случае двухатомной молекулы

$$W = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1),$$

где I — момент инерции (без учета колебательных эффектов). Волновые функции и интенсивности переходов линейных молекул также аналогичны тем, которые наблюдаются в случае двухатомных молекул [формулы (1.5), (1.6) и (1.77)], если пренебречь колебаниями. Однако колебания вносят значительные усложнения в спектр, ибо при этом начинают проявляться некоторые существенно новые явления.

Для учета колебательных эффектов необходимо сделать дальнейшее очевидное обобщение, которое уже было проделано для случая двухатомных молекул: вращательную постоянную $B = h/8\pi^2 I$ многоатомной линейной молекулы следует написать в виде

$$B = B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) - J(J+1) D, \tag{2.1}$$

где α_i учитывает изменение равновесной величины B_e вследствие возбуждения i-го колебания, D — изменение вследствие центробежного растяжения, v_i — квантовое число колебательного состояния. Даже в основном состоянии, когда все v_i равны нулю, нулевые колебания изменяют вращательную постоянную на $-\sum_i \alpha_i/2$. Линейная молекула имеет один или несколько вырожденных типов колебаний, т. е. таких типов, которые имеют одинаковые частоту ω_i и величину α_i. Если их считать одним колебанием, то (2.1) следует написать в виде

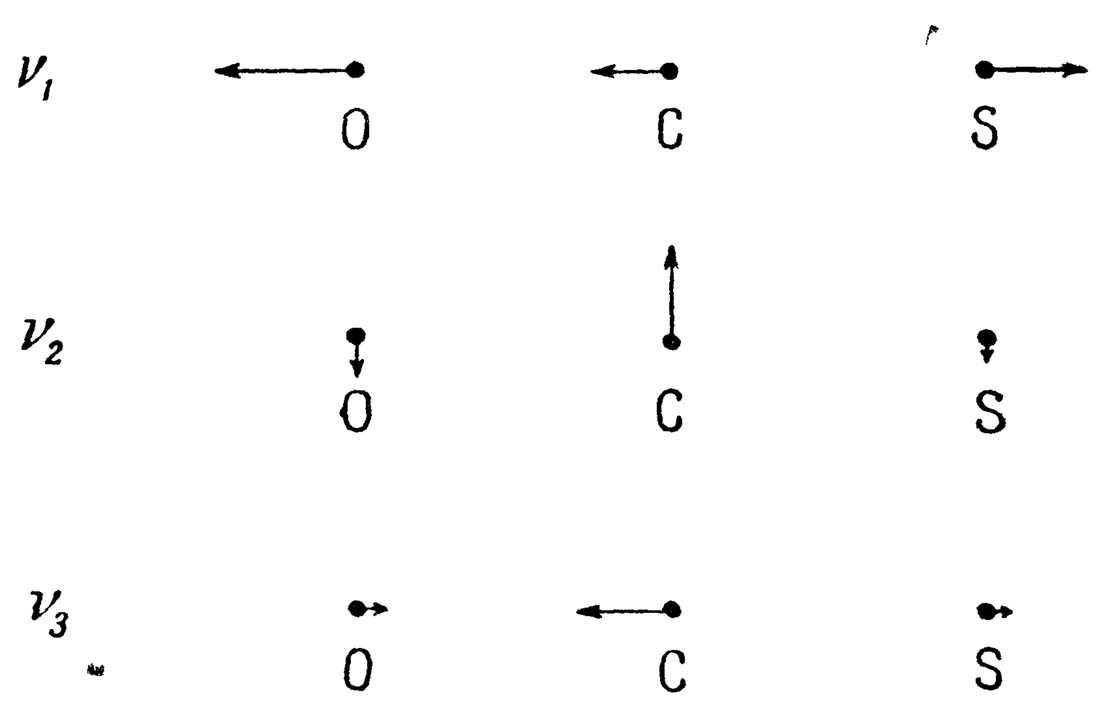
$$B = B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) - J(J+1) D,$$

где d_i — степень вырождения, или число вырожденных типов колебаний с одинаковой величиной α_i. Для двухатомной молекулы, у которой имеется только один тип колебания, величину α можно довольно просто интерпретировать. В дальнейшем будет показано, что добавление даже одного атома к двухатомной молекуле в значительной мере усложняет колебательные явления.

Наиболее распространенным типом линейной многоатомной молекулы является трехатомная молекула, такая, как, например, карбонил сульфида OCS, в которой в положении равновесия атомы находятся на прямой линии в том порядке, как они записываются в химической формуле. Любое произвольное колебание атомов в молекуле OCS относительно друг друга может быть представлено в виде суперпозиции четырех типов нормальных колебаний. Каждому нормальному колебанию соответствует периодическое смещение каждого атома с определенной частотой, которое пропорционально величине переменной q_i, носящей название нормальной координаты. Произвольное движение какого-либо атома, который мы отметим индексом s, можно записать в виде

$$x_s = \sum_i l_{is} q_i, \quad y_s = \sum_i m_{is} q_i, \quad z_s = \sum_i n_{is} q_i. \tag{2.2}$$

Два из этих нормальных колебаний вырождены, т. е. подобны друг другу и имеют одинаковые частоты. Три различных типа колебаний изображены на фиг. 3, на которой стрелками указаны относительные направления и величины смещений каждого атома. Колебания с самой низкой частотой, которая обозначена через ν_2, соответствуют изгибанию молекулы. Это изгибание может происходить в любой из двух взаимно перпендикулярных плоскостей, что соответствует двум вырожденным колебаниям такого типа. Из двух типов продольных колебаний то, которое обладает более низкой частотой и при котором два крайних атома движутся в противоположных направлениях, принято обозначать через ν_1, а колебание с большей частотой, при котором эти атомы движутся в одну и ту же сторону, — через ν_3. Следовательно, для четырех типов колебания, два из которых вырождены, имеем



Фиг 3 Нормальные колебания трехатомной молекулы OCS.

Направление и длина стрелок изображают относительные движения трех ядер при различных типах колебании Колебание типа ν_2 вырождено, возможны также колебания с тои же частотои в плоскости, перпендикулярной плоскости фигуры

$$B_v = B_e - \alpha_1\left(v_1 + \frac{1}{2}\right) - \alpha_2(v_2 + 1) - \alpha_3\left(v_3 + \frac{1}{2}\right). \tag{2.3}$$

Величины α, как и прежде, должны вычисляться из потенциальной функции молекулы. Потенциальная функция у линейной трехатомной молекулы значительно сложнее, чем в случае двухатомной молекулы. Выбирая систему координат с началом в центре масс и с осью z, направленной вдоль оси молекулы, потенциал для малых смещений атомов можно записать в виде

$$V = \frac{K_1}{2}(z_2 - z_1)^2 + \frac{K_2}{2}(z_3 - z_2)^2 + \frac{K_3}{2}(z_3 - z_1)^2 + \\ + K_{12}(z_2 - z_1)(z_3 - z_2) + K_{13}(z_2 - z_1)(z_3 - z_1) + \\ + K_{23}(z_3 - z_2)(z_3 - z_1) + \frac{K_4}{2}(x^2 + y^2), \tag{2.4}$$

где индексы 1, 2 и 3 обозначают отклонения от положения равновесия первого, второго и третьего атомов соответственно. Величины K являются

силовыми постоянными, а

$$x = (2m_2x_2 - m_1x_1 - m_3x_3)\,\frac{m_1+m_2+m_3}{3m_2\,(m_1+m_3)},$$

$$y = (2m_2y_2 - m_1y_1 - m_3y_3)\,\frac{m_1+m_2+m_3}{3m_2\,(m_1+m_3)}.$$

Эти переменные соответствуют относительным смещениям центрального и двух крайних атомов в направлении, перпендикулярном оси молекулы. Буквами m_1, m_2 и m_3 обозначены массы трех атомов. Выражение для этого потенциала настолько сложно, что часто его упрощают, предполагая, что силы могут действовать только через условно устанавливаемые молекулярные связи, соответствующие растяжению и изгибу. Такое приближение «валентных связей», при котором все постоянные, входящие в V, за исключением K_1, K_2 и K_4, равны нулю, обычно бывает достаточно хорошим. Это приближение становится плохим, если растяжение одной связи влияет на природу другой, как в случае связей, называемых «сопряженными».

При оценке величин α следует учитывать не только те члены, которые входят в потенциал, приведенный выше, но также и постоянные, которые входят в потенциальную энергию и которые учитывают ангармоничность колебаний. Выражения для этих ангармонических постоянных имеют более удобную форму, когда потенциал записан в нормальных координатах (см. Герцберг [145], стр. 70):

$$V_{\text{ангарм.}} = k_{111}q_1^3 + k_{113}q_1^2q_3 + k_{133}q_1q_3^2 + k_{122}q_1q_2^2 + k_{322}q_3q_2^2 + k_{333}q_3^3. \qquad (2.5)$$

Для этих нормальных координат q_i постоянные l_{is}, m_{is} и n_{is}, входящие в формулы (2.2), были выбраны так, чтобы выражение для кинетической энергии колебаний принимало простой вид

$$\frac{1}{2}\sum_i\left(\frac{dq_i}{dt}\right)^2.$$

Вследствие симметрии относительно оси молекулы нечетные степени q_2 не входят в (2.5). Величины α были вычислены Нильсеном [133]:

$$\alpha_1 = \frac{2B_e^2}{c\omega_1}\left(1 - 4\xi_{21}^2\frac{\omega_1^2}{\omega_1^2-\omega_2^2} - 4\xi_{23}^2 + 6I_e^{1/2}\frac{\xi_{23}k_{111}}{4\pi^2c^2\omega_1^2} + 2I_e^{1/2}\frac{\xi_{21}k_{113}}{4\pi^2c^2\omega_3^2}\right),$$

$$\alpha_2 = \frac{B_e^2}{c\omega_2}\left[-4I_e^{1/2}\frac{\xi_{21}k_{223}}{4\pi^2c^2\omega_3^2} + 4I_e^{1/2}\frac{\xi_{23}k_{122}}{4\pi^2c^2\omega_1^2} - (3\omega_2^2+\omega_1^2)\frac{\xi_{21}^2}{\omega_2^2-\omega_1^2} - \right. \qquad (2.6)$$

$$\left. - (3\omega_2^2+\omega_3^2)\frac{\xi_{23}^2}{\omega_2^2-\omega_3^2}\right].$$

Величина α_3 получается из α_1 путем перестановки индексов 1 и 3. В этих выражениях использованы следующие обозначения:

$$\xi_{21} = \left[\frac{m_1m_3}{(m_1+m_3)\,I_e}\right]^{1/2}(z_{e_1} - z_{e_3})\cos\gamma + \left[\frac{m_2\,(m_1+m_2+m_3)}{(m_1+m_3)\,I_e}\right]^{1/2}z_{e_2}\sin\gamma,$$

$$\xi_{23} = \left[-\frac{m_1m_3}{(m_1+m_3)\,I_e}\right]^{1/2}(z_{e_1} - z_{e_3})\sin\gamma + \left[\frac{m_2\,(m_1+m_2+m_3)}{(m_1+m_3)\,I_e}\right]^{1/2}z_{e_2}\cos\gamma, \qquad (2.7)$$

$$\sin\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1 + \frac{(k_1'-k_3')^2}{4\,(k_4')^2 + (k_1'-k_3')^2}\right]^{1/2}.$$

Индекс e при z_{e_1}, z_{e_2} и z_{e_3} использован для обозначения равновесных значений величин z_1, z_2 и z_3.

$$k_1' = \frac{m_1+m_3}{m_1m_3}\left[\frac{K_1m_3^2}{(m_1+m_3)^2} + \frac{K_2m_1^2}{(m_1+m_3)^2} + K_3 + \frac{2K_{12}m_1m_3}{(m_1+m_3)^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{2K_{13}m_3}{m_1+m_3} + \frac{2K_{23}m_1}{m_1+m_3}\right],$$

$$k_3' = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{m_2 (m_1 + m_3)} (K_1 + K_2 - 2K_{12}),$$

$$k_4' = \left(\frac{m_1 + m_2 + m_3}{m_1 m_2 m_3} \right)^{1/2} \left[-\frac{K_1 m_3}{m_1 + m_3} + \frac{K_2 m_1}{m_1 + m_3} - \frac{K_{12} (m_1 - m_3)}{m_1 + m_3} - K_{13} + K_{23} \right].$$

Обозначения ω_1, ω_2 и ω_3 относятся обычно к частотам идеализированного случая бесконечно малых колебаний. В действительности они мало отличаются от наблюдаемых частот нижних колебательных состояний ν_1, ν_2 и ν_3. Все частоты ω выражены в обратных сантиметрах, а B_e и α — в герцах.

Таблица 4

Междуядерные расстояния и колебательные параметры некоторых линейных трехатомных молекул[1])

Молекула	l_1, 10^{-8} *см*	l_2, 10^{-8} *см*	K_1, 10^5 *дин/см*	K_2, 10^5 *дин/см*	ν_1, $см^{-1}$	ν_2, $см^{-1}$	ν_3, $см^{-1}$
$H^1C^{12}N^{14}$	1,068	1,156	5,8	17,9	2089	712	3312
$Cl^{35}C^{12}N^{14}$	1,629	1,163	5,2	16,7	729	397	2201
$Br^{79}C^{12}N^{14}$	1,789	1,160	4,2	16,9	580	368	2187
$J^{127}C^{12}N^{14}$	1,995	1,159	3,0	16,7	470	321	2158
$O^{16}C^{12}S^{32}$	1,161	1,561	14,2	8,0	859	527	2079
$N^{14}N^{14}O^{16}$	1,126	1,191	14,6	13,7	1285	589	2224

1) Все данные относительно силовых постоянных взяты из работы Герцберга [145]. Междуядерные расстояния получены на основе радиоспектроскопических работ (см. Приложение VI).

Таблица

Вращательные постоянные (в *мггц*) и дипольные моменты некоторых линейных многоатомных молекул

Молекула	B_0	α_1	α_2	α_3	$D_{выч}$	$D_{изм.}$	q_l	μ, *дебаи*	Литература
$H^1C^{12}N^{14}$	44 315,80	279	−21	324	0,065	0,10	224,47	3,00	[145, 561, 796, 890, 1018, 1131]
$Cl^{35}C^{12}N^{14}$	5 970,82	—	−16,39	—	0,00159	—	7,50	2,80	[351, 557]
$Br^{79}C^{12}N^{14}$	4 120,19	15,54	−11,49	—	0,000842	0,00091	3,91	2,94	[351
$J^{127}C^{12}N^{14}$	3 225,53	9,33	− 9,50	—	0,000626	0,00088	2,69	3,72	[351, 560]
$O^{16}C^{12}S^{32}$	6 081,48	20,5	−10,59	36,4	0,00128	0,00131	6,39	0,709	[351, 559, 1068, 1099]
$O^{16}C^{12}Se^{80}$	4 017,68	13,27	− 6,92	—	—	0,00076	3,15	0,754	[444]
$S^{32}C^{12}Se^{80}$	2 017(?)	—	—	—	—	—	—	—	[460]
$S^{32}C^{12}Te^{130}$	1 559,93	—	− 3,245	—	—	—	0,660	0,17	[1051]
$N^{14}N^{14}O^{16}$	12 561,64	51,6	−12,6	104	0,00524	0,0057	—	0,166	[203, 557, 821, 1026]
$H^1C^{12}C^{12}Cl^{35}$	5 684,24	—	—	—	—	—	—	0,44	[451]
$H^1C^{12}C^{12}C^{12}N^{14}$	4 549,07	—	—	—	—	—	—	3,6	[578]

В соотношения (2.6) входит так много силовых постоянных, что ни для одной молекулы типа XYZ (такой, как, например, OCS) все они не вычислены и, следовательно, теоретически определить величины α в общем случае невозможно. Однако если трехатомная молекула симметрична, как, например, OCO (CO_2), то силовые постоянные и формулы зна-

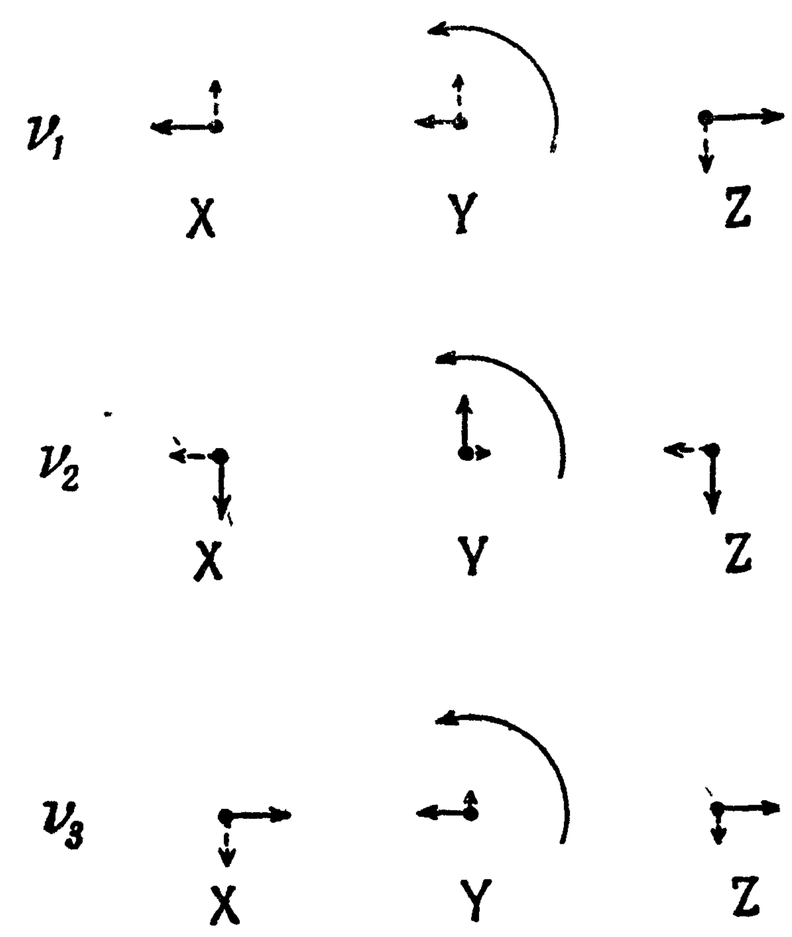
чительно упрощаются [133], и в одном или двух случаях молекул такого типа были полностью проделаны расчеты на основе измерений инфракрасных спектров. Эти молекулы, конечно, не имеют вращательного спектра, поскольку дипольный момент равен нулю.

Как и в случае двухатомных молекул, поправки к α, связанные с ангармоническими силовыми постоянными, обычно бывают больше поправок, вносимых гармоническими членами потенциала. Так, экспериментальные значения величин α_1 и α_3 во всех известных случаях в результате ангармоничности положительны, а не отрицательны, как и следует ожидать в случае чисто квадратичного потенциала. Из табл. 4 можно видеть, что значение α_2 отрицательно в тех случаях, для которых были проведены измерения. В таблице приняты следующие обозначения: l_1 — расстояние между двумя первыми атомами в молекуле, а l_2 — расстояние между двумя последними атомами в молекуле; K_1 и K_2 — силовые постоянные, соответствующие растяжениям l_1 и l_2 соответственно. Эти постоянные вычислены в предположении только валентных сил.

Постоянная центробежного растяжения D была также вычислена Нильсеном [133]:

$$D = 4B_e^3\left(\frac{\xi_{21}^2}{c^2\omega_3^2} + \frac{\xi_{23}^2}{c^2\omega_1^2}\right), \tag{2.8}$$

где ξ определяются равенствами (2.7), ω_1 и ω_3 выражены в обратных сантиметрах, а B_e и D — в герцах. Центробежное растяжение линейных молекул очень мало для большинства вращательных линий в сверхвысокочастотном диапазоне, но не настолько, чтобы не быть обнаруженным и измеренным. Для ряда молекул величины D, рассчитанные в предположении валентной связи, приведены в табл. 5, где они сравниваются с измеренными величинами.



Фиг. 4. Силы Кориолиса в линейной молекуле типа XYZ.

Показано направление вращения. Сплошными стрелками изображены нормальные колебания различных типов, пунктирными — силы Кориолиса.

Кориолисовы силы. На первый взгляд может показаться странным, что некоторые члены выражения (2.6) имеют «резонансный характер». Например, член в α_2, равный

$$-\frac{B_e^2(3\omega_2^2+\omega_3^2)}{c\omega_2(\omega_2^2-\omega_3^2)}\xi_{23}^2,$$

может стать очень большим, если ω_2 близко к ω_3. Такие члены, вообще говоря, обусловлены кориолисовыми силами и выражают связь колебаний типа ω_2 и ω_3 посредством сил Кориолиса во вращающейся молекуле. Кориолисова сила является фиктивной силой, которая должна быть введена, когда механическое движение изучается во вращающейся системе координат. Она равна $\mathbf{F} = 2\mathbf{v} \times \boldsymbol{\omega}$, где $\boldsymbol{\omega}$ — угловая скорость вращения координатной системы, а $\mathbf{v}$ — скорость движения в этой системе координат.

Кориолисовы силы имеют место как в случае вращающейся и колеблющейся двухатомной молекулы, так и в более сложном случае, который здесь рассматривается. При растяжении вращающейся двухатомной молекулы ее вращение замедляется, а при сокращении молекулы оно ускоряется силами Кориолиса. Такие изменения скорости вращения часто объясняют просто законом сохранения момента количества движения: когда молекула увеличивается в размерах, ее момент инерции также увели-

чивается, и, следовательно, для того чтобы сохранился момент количества движения, вращение должно замедлиться. Эта причина отчасти объясняет происхождение сил Кориолиса; можно считать, что двухатомная молекула подвержена воздействию кориолисовых сил, которые слегка изменяют ее вращение и вносят «гармоническую» поправку в величину вращательно-колебательного взаимодействия α_e, равную $-6B_e^2/\omega_e$ [формула (1.28)].

В случае двухатомной молекулы введение кориолисовых сил вызывает ненужные усложнения. И только в случае многоатомной молекулы такое введение действительно упрощает рассмотрение вращательно-колебательных взаимодействий. На фиг. 4 показано, как действуют силы Кориолиса на вращающуюся трехатомную молекулу. Нетрудно видеть, что в некоторой степени колебание ω_3 возбуждает движение типа ω_2, и наоборот. По этой причине слагаемые резонансного типа, в которые входят разности двух частот, часто называют кориолисовыми. Другие члены, которые не содержат ангармонических силовых постоянных или резонансных знаменателей, могут быть также названы кориолисовыми, хотя они могут быть объяснены и просто воздействием гармонических колебаний на момент инерции.

§ 2. l-УДВОЕНИЕ

Изгибный, или перпендикулярный, тип колебания в линейной многоатомной молекуле существенно отличается от колебаний, возникающих в двухатомной молекуле; с ним связано новое явление, известное под названием l-удвоения. Когда молекула не вращается, она может совершать изгибные колебания в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, например плоскостях xz и yz, причем частоты этих двух колебаний в точности равны между собой. Это те два вырожденных колебания, которые, как уже упоминалось, имеют одну и ту же вращательно-колебательную постоянную α. Однако если молекула вращается вокруг оси x, то ее изгибание в плоскости xz не совсем эквивалентно изгибанию в плоскости yz, поскольку эффективный момент инерции вокруг оси вращения будет различным в этих двух случаях. Кроме того (как можно видеть из фиг. 4), когда изгибное колебание перпендикулярно моменту вращения молекулы $\mathbf{J}$, кориолисовыми силами возбуждаются колебания с частотами ν_1 и ν_3. В то же время, когда изгибное движение параллельно $\mathbf{J}$, кориолисова сила, равная $2\mathbf{v}\times\boldsymbol{\omega}$, обращается в нуль и другие типы колебаний не возбуждаются. Следовательно, эти колебания при наличии вращения будут также обладать и различными энергиями. В результате такого колебательно-вращательного взаимодействия два вырожденных энергетических уровня слегка расщепляются; это явление носит название l-удвоения.

Более точное описание l-удвоения и определение величины расщепления должно основываться на квантовомеханическом рассмотрении (Нильсен и Шаффер [134]). Сначала рассмотрим простую модель двухмерного гармонического осциллятора, расположенного в плоскости xy, который будет представлять два изгибных колебания одинаковой частоты ω. В этом случае удобно пользоваться декартовыми координатами; можно показать, что осциллятор имеет различные возможные энергетические уровни $(n_x+{}^1/_2)\,h\nu$, соответствующие колебаниям вдоль оси x, и возможные уровни $(n_y+{}^1/_2)\,h\nu$ для колебаний вдоль оси y. Здесь n_x и n_y — целые и положительные числа. Полная энергия $W=(n_x+n_y+1)\,h\nu$ однозначно не определяет состояние осциллятора, так как одну и ту же энергию могут давать различные комбинации чисел n_x и n_y.

Рассматривая осциллятор с классической точки зрения, легко убедиться в том, что в зависимости от соотношения фаз между смещениями

вдоль осей x и y колебание такого осциллятора может быть представлено в виде движения по кругу или по эллипсу и, следовательно, осциллятор будет обладать некоторым моментом количества движения. Для квантово-механического рассмотрения этого момента удобнее пользоваться цилиндрическими координатами, в которых состояние осциллятора задается расстоянием от начала координат r и углом χ между r и осью x. Решая волновое уравнение в этих координатах, для волновых функций можно получить выражение

$$\psi_{vl} = N_{vl}\,\rho^{|l|}e^{-\rho^2/2+il\chi}F^{|l|}_{\frac{1}{2}(v+|l|)}(\rho^2), \tag{2.9}$$

где

$$N_{vl} = 2\frac{\left[\left(\frac{v-|l|}{2}\right)!\right]^{1/2}}{\left[\left(\frac{v+|l|}{2}\right)!\right]^{3/2}}\left(\frac{\pi m\nu}{h}\right)^{1/2};$$

$F^{|l|}_{\frac{1}{2}(v+l)}$ — присоединенный полином Лагерра, $\rho = 2\pi\sqrt{m\nu/h}\,r$, m — масса осциллятора. Энергия дается выражением $h\nu(v+1)$, а момент количества движения l (в единицах $h/2\pi$) может принимать лишь следующие значения: v, $v-2$, $v-4$, ..., $-v$.

Подобным образом линейная молекула может иметь момент количества движения относительно своей оси в результате вырожденных колебаний одного или нескольких типов. Этот момент воздействует на энергии вращения, делая молекулу подобной молекулам типа симметричного волчка (рассматриваемым в следующей главе), которые обладают моментом количества движения относительно оси симметрии. Для линейной трехатомной молекулы, которая имеет вырожденные колебания только одного типа, волновые функции принимают вид

$$\psi_{vlJ} = \psi_{vl}(\rho,\chi)R_{Jl}(\theta,\varphi), \tag{2.10}$$

где R_{Jl} — волновая функция симметричного волчка, рассмотренная в гл. 3; $\rho = 2\pi\sqrt{\nu/h}\,(q_x^2+q_y^2)^{1/2}$, причем q_x и q_y — нормальные координаты двух вырожденных колебаний; $l = v,\ v-2,\ v-4,\ \ldots,\ -v$. Полный момент количества движения J не может быть меньше, чем момент количества движения l относительно оси, т. е. $J \geqslant |l|$. За исключением энергии l-удвоения, выражение для вращательной энергии очень похоже на соответствующее выражение в случае симметричного волчка. Но в данном случае энергия, связанная с вращением вокруг оси симметрии, естественно, приписывается колебаниям

$$W = h\nu_2(v+1) + B_v[J(J+1)-l^2] - D_v[(J(J+1)-l^2]^2. \tag{2.11}$$

Вращательные частоты в соответствии с (2.11) равны

$$\nu = 2B_v(J+1) - 4D_v(J+1)[J+1)^2 - l^2]. \tag{2.12}$$

Выражение (2.11) для энергии, которое подобно выражению для симметричного волчка, еще не содержит l-удвоения, но указывает на вырождение, соответствующее $+l$ и $-l$. l-удвоение во многом аналогично расщеплению уровней энергии симметричного волчка, обусловленному небольшой асимметрией. Поведение волновых функций и энергетических уровней колеблющихся линейных молекул и молекул типа волчка с небольшой асимметрией совершенно одинаково (см. гл. 4). Величина расщепления может быть приближенно определена, исходя из грубой модели, в которой предполагается, что молекула обладает постоянным прогибом, равным ее среднему колебательному смещению; тем самым молекула трактуется как некоторый асимметричный волчок. Нильсен [428, 666] показал,

что расщепление энергетического уровня при $|l|=1$ равно

$$\frac{B_e^2}{\omega_2}\left(1+4\sum_i \xi_{2i}^2 \frac{\omega_2^2}{\omega_i^2-\omega_2^2}\right)(v_2+1)J(J+1), \qquad (2.13)$$

где v_2 — квантовое число вырожденного колебания ω_2; ω_i' — колебательная частота молекулы, отличная от ω_2; ξ_{2i} — определенные кориолисовы параметры молекулы, зависящие от масс, размеров и гармонических силовых постоянных молекулы; для линейной трехатомной молекулы они определяются соотношениями (2.7). Величину

$$2\frac{B_e^2}{\omega_2}\left(1+4\sum_i \xi_{2i}^2 \frac{\omega_2^2}{\omega_i^2-\omega_2^2}\right),$$

являющуюся постоянной l-удвоения, можно обозначить через q_l. В большинстве случаев величина $4\sum_i \xi_{2i}^2[\omega_2^2/(\omega_i^2-\omega_2^2)]$ близка к 0,3, так что q_l приближенно равно $2{,}6B_e^2/\omega_2$. Иногда, когда значения q довольно точно вычислены на основании приведенного выше выражения, эти величины в пределах нескольких процентов находились в согласии с экспериментальными значениями (Нильсен [535]). При $l=2$ или большем расщепление, по порядку величины равное $B(B/\omega_2)^l$, обычно слишком мало, для того чтобы его можно было наблюдать.

Принимая во внимание указанное расщепление, выражение (2.12) для вращательных частот можно привести к виду

$$\nu=\left[2B_v \pm \frac{q_l}{2}(v_2+1)\right](J+1)-4D(J+1)[(J+1)^2-l^2], \qquad (2.14)$$

где

$$B_v=B_e-\alpha_1\left(v_1+\frac{1}{2}\right)-\alpha_2(v_2+1)-\alpha_3\left(v_3+\frac{1}{2}\right).$$

Наше рассмотрение может быть легко обобщено на линейные молекулы, содержащие более трех атомов и, следовательно, больше одной пары вырожденных колебаний.

Наличие колебательного момента количества движения l относительно оси молекулы оказывает воздействие не только на уровни энергии, но и на интенсивности переходов. Матричные элементы дипольного момента аналогичны тем, которые имеют место для молекул типа симметричного и слегка асимметричного волчков, рассматриваемого в следующих главах. При любой величине J энергетические уровни этих вырожденных состояний можно описать с помощью l и двух индексов 1 и 2, которые обозначают соответственно нижнее или верхнее из двух расщепленных состояний. Между этими состояниями могут происходить следующие переходы:

$$\left.\begin{matrix} J+1,\ l_1 \leftarrow J,\ l_1 \\ J+1,\ l_2 \leftarrow J,\ l_2 \end{matrix}\right\}, \qquad |\mu_{ij}|^2=\mu^2\frac{(J+1)^2-l^2}{(J+1)(2J+1)}, \qquad (2\ 15)$$

$$J,\ l_2 \leftarrow J,\ l_1, \qquad |\mu_{ij}|^2=\mu^2\frac{l^2}{(J+1)(2J+1)}. \qquad (2\ 16)$$

Здесь μ_{ij} — матричный элемент дипольного момента перехода между двумя состояниями, который входит в расчетную формулу для интенсивностей (1.49), а μ — дипольный момент молекулы. Если для состояний молекулы пользоваться обозначениями, принятыми для молекул типа асимметричного волчка (см. гл. 4), то состояние J, l_1 будет обозначаться как $J_{|l|,\,J+1-|l|}$, а J, l_2 — как $J_{|l|,\,J-|l|}$. Дипольные матричные элементы для переходов между этими уровнями идентичны тем, которые имеет слегка асимметричный волчок.

Переходы типа $\Delta J = 0$, как следует из (2.16), не могут происходить при $l = 0$. Частоты таких переходов, согласно (2.13), равные

$$\nu = \frac{q_l}{2}(v_2 + 1)\,J\,(J+1), \tag{2.17}$$

довольно низки для многих молекул, если только J не слишком велико Однако Шульман и Таунс [558] отметили, что у молекулы HCN постоянная q_l настолько велика, что эти переходы попадают в сверхвысокочастотный диапазон и при средних значениях J. Наблюдавшиеся частоты серии таких линий приведены в табл. 6. Отметим, что, строго говоря, q_l не является постоянной величиной, а увеличивается с ростом J примерно так же, как величина $q_l (B/\omega_2)^2 J\,(J+1)$ (Шульман и Таунс [558], Уэллс [577], Вестеркамп [1131]). Слабое изменение q_l такого типа можно ожидать из разложения всех вращательных постоянных в ряд по степеням B/ω; оно было обосновано Нильсеном [535].

Таблица 6

Наблюдавшиеся линии молекулы HCN и значения постоянной l-удвоения q_l (по Вестеркампу [1131])

J	Частота, *мггц*	q_l, *мггц*
6	9 423,3	224,365
8	16 147,8	224,274
9	20 181,4	224,238
10	24 660,4	224,185
11	29 585,1	224,129
12	34 953,5	224,061

Мы рассмотрели основные свойства вращательно-колебательного спектра линейной молекулы. Они проиллюстрированы на фиг. 5, на которой изображен переход $J = 2 \leftarrow 1$ молекулы OCS. Каждый тип колебания дает серию линий с экспоненциально уменьшающейся интенсивностью. Видно l-удвоение



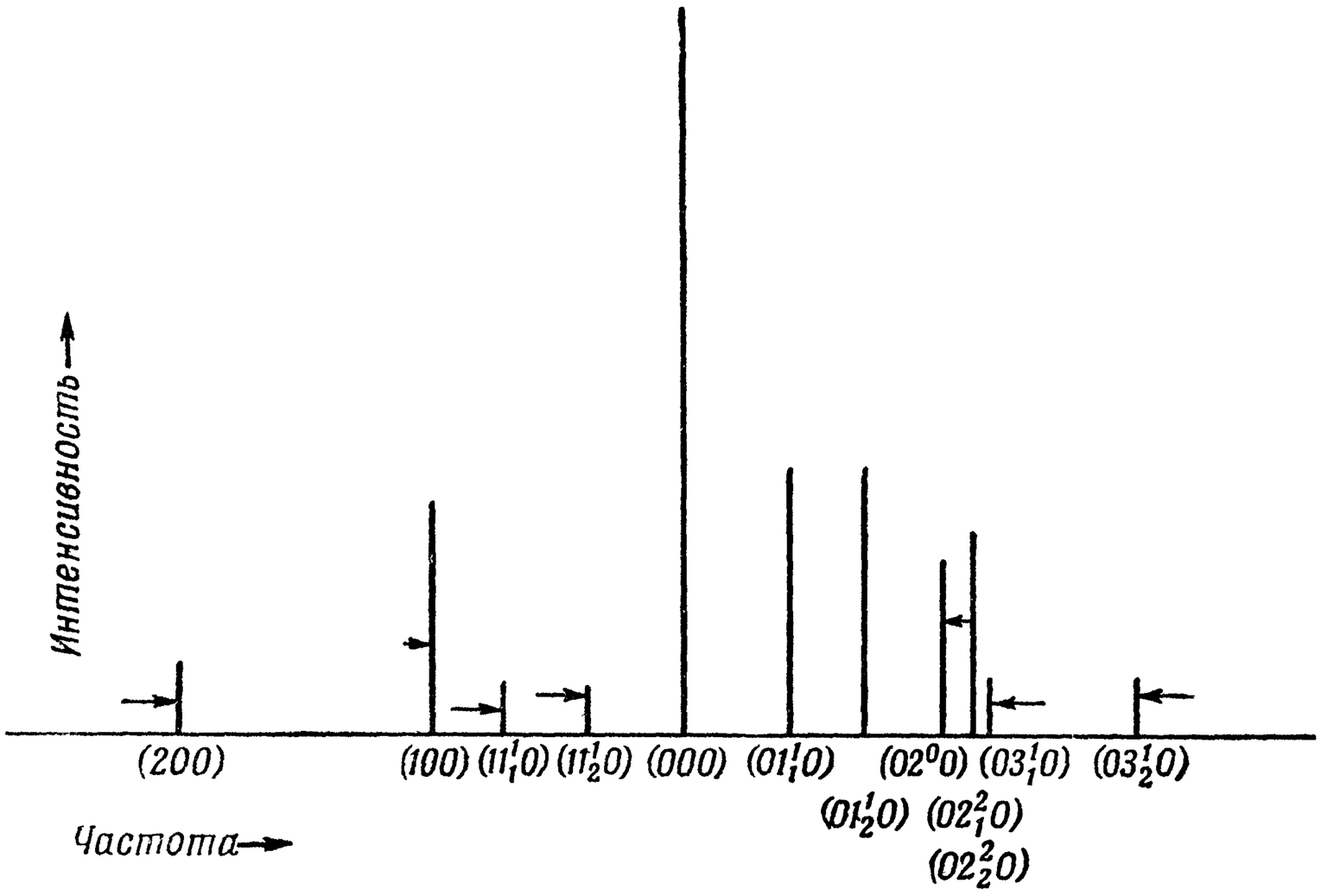
Фиг. 5. Вращательный переход $J=2 \leftarrow 1$ в молекуле OCS.

Показаны возбужденные колебательные состояния и l-удвоение. Колебательные состояния определяются колебательными квантовыми числами в скобках $(v_1\ v_2\ v_3)$, причем v_2 имеет индекс вверху, обозначающии $|l|$. В случае $|l|=1$ нижний индекс 1 относится к компоненте l-дублета, обладающей более низкой частотой, а индекс 2— к компоненте с более высокой частотой Интенсивности возбужденных состояний изображены значительно большими нормальных и соответствуют температуре 800° С.

вырожденных типов колебаний, показанное для $|l| = 1$. Величина $|l|$ не может принимать бóльшие значения при таком переходе, так как $|l|$ не должно превышать J.

§ 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КОЛЕБАТЕЛЬНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ—«РЕЗОНАНС ФЕРМИ»

Обычно величину α можно определить по расстоянию между линиями двух соседних колебательных состояний. Так, например, разность частот основного состояния (000) и возбужденного состояния (100) в переходе $J = 2 \leftarrow 1$, изображенном на фиг. 5, должна быть равна $4\alpha_1$. Точно так же разность частот между уровнем (000) и серединой l-дублета $(01^{1}_{1}0)$ и $(01^{1}_{2}0)$ должна равняться $4\alpha_2$. В большинстве случаев такой метод определения



Фиг. 6. Вращательный переход $J=3 \leftarrow 2$ в молекуле OCS, показывающий сдвиги вращательных частот вследствие возмущающих взаимодействий между колебательными состояниями

Стрелками указаны направления смещений, обусловленных «резонансом Ферми» Обозначения те же, что и на фиг. 5.

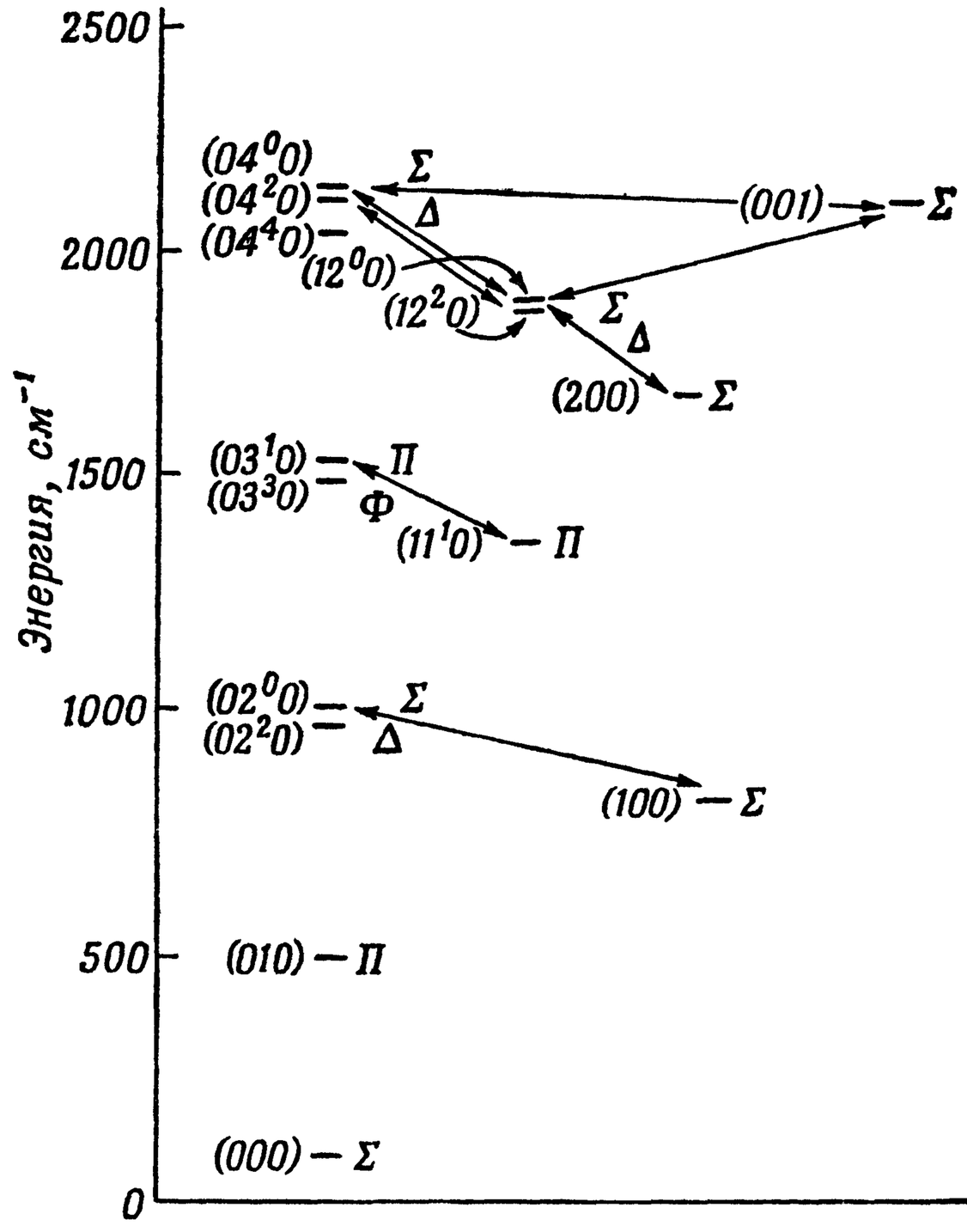
величин α является удовлетворительным. Если существуют более высокие возбужденные колебательные состояния, то они также позволяют определить величины α. Разность частот между уровнями (000) и $(02^{0}0)$ для перехода $J = 2 \leftarrow 1$, согласно (2.14), должна быть равна $8\alpha_2$, за исключением очень малых поправочных членов, подобных Y_{21} в выражении (1.29) или (1.32). Однако во всех многоатомных молекулах между колебательными состояниями имеются возмущающие взаимодействия, которые смещают уровни энергии, нарушая регулярность, определяемую (2.14), и которые делают величины α, вытекающие из этой формулы, несколько неточными. Взаимодействия между колебательными состояниями были впервые замечены у молекулы CO_2. Они носят общее название эффектов «резонанса Ферми», так как их объяснил Ферми, рассмотревший взаимодействие между двумя состояниями с близкими энергиями.

Примером действия «резонанса Ферми» на вращательный спектр является молекула OCS, что можно видеть из фиг. 6, которая иллюстрирует переход $J = 3 \leftarrow 2$. На этой фигуре линия $(02^{0}0)$ смещена от основного состояния (000) на величину, которая меньше, чем двойное расстояние до середины между линиями $(01^{1}_{1}0)$ и $(01^{1}_{2}0)$. Кроме того, линия $(02^{0}0)$ не совпадает с серединой нерасщепленного дублета $(02^{2}0)$. Согласно (2.14), они должны отличаться только на очень малую величину $16D(J+1)$. Несовпадение $(02^{0}0)$ и $(02^{2}0)$ иллюстрирует то обстоятельство, что эти возмущающие взаимодействия зависят не только от энергий колебаний, но и от свойств симметрии.

Самые низкие колебательные уровни молекулы OCS изображены на фиг. 7, где указаны возможные взаимодействия между соседними колебательными уровнями. Если бы молекулярный потенциал был чисто квадратичным и его можно было бы написать в нормальных координатах,

$$V = \frac{k_1}{2} q_1^2 + \frac{k_2}{2} q_2^2 + \frac{k_3}{2} q_3^2,$$

то тогда между различными нормальными колебаниями не было бы никакого взаимодействия. Однако в потенциале (2.5) имеются неквадратичные члены, которые связывают различные нормальные типы колебаний. Например, член $k_{122} q_1 q_2^2$ обусловливает зависимость q_1 от q_2, и наоборот.



Ф и г. 7 Колебательные уровни молекулы OCS
Стрелками соединены близкие колебательные уровни, между которыми возможны взаимодействия

Пусть ψ_n^0 — молекулярная волновая функция состояния с колебательным уровнем, описываемым квантовыми числами v_1, v_2, v_3 и $|l|$, причем эта волновая функция соответствует такому потенциалу, в котором опущены «ангармонические» члены, обусловливающие взаимодействия между различными типами колебаний. Тогда эти взаимодействия могут быть учтены с помощью теории возмущений. Если исходные энергии — W_n^0, то возмущенные энергии W находятся путем решения секулярного уравнения

$$\begin{vmatrix} W_1^0 - W & W_{21} & W_{31} & \dots \\ W_{12} & W_2^0 - W & W_{32} & \dots \\ W_{13} & W_{23} & W_3^0 - W & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0, \qquad (2.18)$$

где $W_{nl} = \int \psi_n^* V_{\text{ангарм}} \psi_l \, d\tau$, а

$$V_{\text{ангарм.}} = k_{113} q_1^2 q_3 + k_{133} q_1 q_3^2 + k_{122} q_1 q_2^2 + k_{322} q_3 q_2^2 + \dots$$

является ангармоническим возмущающим потенциалом. Так как $V_{\text{ангарм.}}$ не содержит угловых координат θ, φ или χ, определяющих ориентацию

молекулы, то W_{ni} будут обращаться в нуль, если состояния n и i не будут одинаково зависеть от θ, φ и χ, т. е. если эти состояния не будут иметь одинаковых моментов количества движения. Это связано с тем обстоятельством, что внутренние движения в молекуле не могут изменить ее момента количества движения. Заданное колебательное состояние может иметь любые величины полного момента J и магнитного квантового числа M (за исключением $J < |l|$); это состояние характеризуется определенным значением величины $|l|$ момента количества движения относительно оси симметрии. Значение $|l|$ указано на фиг. 7 индексом вверху. Используются также обычные молекулярные обозначения с помощью прописных греческих букв Σ, Π, Δ, Φ, Γ, представляющих значения $|l| = 0, 1, 2, 3, 4$ соответственно. Взаимодействовать могут состояния только с одинаковым значением l, так как в противном случае W_{ni} обращается в нуль.

Эти возмущающие взаимодействия наиболее сильно влияют на энергии и собственные функции, когда они имеют место у таких состояний, энергии которых близки друг к другу. Состояния, между которыми могут происходить возмущающие взаимодействия, указаны стрелками на фиг. 7. В большинстве случаев это пары уровней типа $(v_1, v_2^{|l|}, v_3)$ и $(v_1 - 1, v_2 + 2^{|l|}, v_3)$. Обозначая такие пары состояний индексами 1 и 2, соответствующий уравнению (2.18), детерминант, можно разложить на множители, состоящие из детерминантов типа

$$\begin{vmatrix} W_1^0 - W & W_{21} \\ W_{12} & W_2^0 - W \end{vmatrix}, \tag{2.19}$$

где

$$W_{12} = \int \psi^*_{v_1 v_2 v_3} V_{\text{ангарм.}} \psi_{v_1 - 1,\, v_2 + 2,\, v_3}\, d\tau.$$

После интегрирования $V_{\text{ангарм.}}$ отличными от нуля будут только члены вида

$$W_{12} = k_{122} \int \psi^*_{v_1 v_2 v_3} q_1 q_2^2 \psi_{v_1 - 1,\, v_2 + 2,\, v_3}\, d\tau. \tag{2.20}$$

Поскольку колебательные волновые функции для простых гармонических колебаний хорошо известны (Паулинг и Вильсон [70], стр. 74), интеграл (2.20) может быть вычислен. В результате получается

$$W_{12} = -\frac{h^{3/2} v_1^{1/2} [(v_2 + 2)^2 - l^2]^{1/2}}{16 \sqrt{2}\, \pi^3 c^{3/2} \omega_1^{1/2} \omega_2} k_{122}. \tag{2.21}$$

Из (2.19) вытекает, что возмущенные энергии равны

$$W = \frac{W_1^0 + W_2^0 \pm \sqrt{\delta^2 + 4 |W_{12}|^2}}{2}, \tag{2.22}$$

где $\delta = W_1^0 - W_2^0$. Возмущенные волновые функции ψ_1 и ψ_2 являются комбинациями невозмущенных волновых функций ψ_1^0 и ψ_2^0:

$$\psi_1 = a\psi_1^0 - b\psi_2^0 \qquad \psi_2 = b\psi_1^0 + a\psi_2^0, \tag{2.23}$$

где

$$a = \left(\frac{\sqrt{\delta^2 + 4 |W_{12}|^2} + \delta}{2 \sqrt{\delta^2 + 4 |W_{12}|^2}} \right)^{1/2},$$
$$b = \left(\frac{\sqrt{\delta^2 + 4 |W_{12}|^2} - \delta}{2 \sqrt{\delta^2 + 4 |W_{12}|^2}} \right)^{1/2}. \tag{2.24}$$

Разложим вращательную постоянную в ряд по нормальным координатам

$$B = B_e + \sum_i q_i B_i' + \sum_{i,\, j} q_i q_j B_{ij}'' + \ldots$$

Эффективная величина B для данного колебательного состояния $(v_1\, v_2\, v_3)$

может быть записана в виде

$$B_v = \int \psi^*_{v_1 v_2 v_3} B \psi_{v_1 v_2 v_3}\, d\tau = B_e + B''_{11} \int \psi^*_{v_1 v_2 v_3} q_1^2 \psi_{v_1 v_2 v_3}\, d\tau + \\ + B''_{22} \int \psi^*_{v_1 v_2 v_3} q_2^2 \psi_{v_1 v_2 v_3}\, d\tau + B''_{33} \int \psi^*_{v_1 v_2 v_3} q_3^2 \psi_{v_1 v_2 v_3}\, d\tau,$$

так как все остальные члены, содержащие величины q во второй или более низкой степени, равны нулю. Но интеграл $\int \psi^*_{v_1 v_2 v_3} q_i^2 \psi_{v_1 v_2 v_3}\, d\tau$ пропорционален энергии i-го нормального колебания, и, следовательно,

$$B_v = B_e - \alpha_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) - \alpha_2 (v_2 + 1) - \alpha_3 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right),$$

где, например,

$$-\alpha_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) = B''_{11} \int \psi^*_{v_1 v_2 v_3} q_1^2 \psi_{v_1 v_2 v_3}\, d\tau.$$

Аналогично эффективное значение B может быть вычислено и для возмущенного состояния $\psi_1 = a\psi_1^0 + b\psi_2^0$; можно показать, что

$$B_1 = a^2 B_1^0 + b^2 B_2^0 = B_e + a^2 (B_1^0 - B_e) + b^2 (B_2^0 - B_e), \qquad (2.25)$$

где B_1^0 и B_2^0 — соответствующие значения величины B для невозмущенных состояний ψ_1^0 и ψ_2^0. Таким образом, величина отклонения B от равновесного значения B_e для возмущенного состояния лежит в интервале между значениями отклонений величин B от B_e в невозмущенных состояниях. Сумма величин B для двух состояний не меняется, т. е.

$$B_1 + B_2 = B_1^0 + B_2^0, \qquad (2.26)$$

так как $a^2 + b^2 = 1$.

Таблица 7

«Резонанс Ферми» во вращательном спектре OCS[1])

Вращательный переход	Колебательное состояние $v_1\, v_2\, \lvert l \rvert\, v_3$	Наблюдавшаяся частота[2]), *мгги*	Поправка на возмущение, *мгги*
$J=2\leftarrow 1$	$0\,0^0\,0$	24 325,92	0
	$0\,1^1\,0$	24 368,17	0
	$1\,0^0\,0$	24 253,44	−9,42
	$0\,2^0\,0$	24 401,0	+9,42
	$2\,0^0\,0$	24 179,62	−17,54
	$1\,2^0\,0$	—	+17,54
	$1\,1^1\,0$	24 303,4	−17,15
	$0\,3^1\,0$	24 435	+17,15
$J=3\leftarrow 2$	$0\,0^0\,0$	36 488,82	0
	$0\,1^1\,0$	36 551,7	0
	$0\,2^2\,0$	36 615,3	0
	$1\,0^0\,0$	—	−14,83
	$0\,2^0\,0$	36 600,8	+14,83

[1]) Поправки на возмущение рассчитаны, исходя из величин $\delta = 165\ см^{-1}$; $W_{12}\ (v_1=1,\ v_2=0) = 43\ см^{-1}$; $\alpha_1 = 20{,}5\ мгги$; $\alpha_2 = -10{,}59\ мгги$. Фигурными скобками отмечены пары взаимодействующих уровней.

[2]) В случаях l-дублета приведена частота центра.

У молекулы OCS в различных возбужденных колебательных состояниях возмущающее взаимодействие состояний оказывается существенным для вращательных переходов $J = 2 \leftarrow 1$ и $J = 3 \leftarrow 2$, о чем свидетельствуют данные в табл. 7. Так как α_1 и α_2 довольно сильно различаются по своей величине, даже слабое взаимодействие между двумя колебательными состояниями $(v_1, v_2^{|l|}, v_3)$ и $(v_1 - 1, v_2 + 2^{|l|}, v_3)$ может заметно повлиять на вращательные частоты. В инфракрасных спектрах колебательных частот (Бартунек и Баркер [62]) расстояние между идеальными невозмущенными состояниями (100) и (020) могут достигать 165 $см^{-1}$. Невозмущенное значение величины α_2 можно определить по разности между вращательными частотами состояний (000) и (01^10), приведенными в табл. 7. Зная величину α_2, можно вычислить изменение частоты состояния (02^00) вследствие

возмущения. В силу соотношения (2.26) этому изменению должно быть равно по величине, но обратно по знаку изменение частоты состояния (10^00), так что можно определить невозмущенное значение α_1. Из соотношения (2.25) следует, что для состояния (10^00) величины a^2 и b^2 равны соответственно 0,944 и 0,056. Энергия взаимодействия $W_{12}(v_1=1,\ v_2=0)$, вычисленная из формул (2.24), получается в этом случае равной 43 $см^{-1}$. Зная эту величину, а также значения ω, α_1 и α_2, можно предсказать сдвиги частот для всех возбужденных состояний, приведенных в табл. 7.

Эффекты возмущающего взаимодействия состояний были найдены также у молекул CO_2, OCSe и BrCN, у которых величина $W_{12}(v_1=1,\ v_2=0)$ оказалась равной 50,4; 46 и 60,5 $см^{-1}$ соответственно.

§ 4. МОМЕНТЫ ИНЕРЦИИ И МЕЖДУЯДЕРНЫЕ РАССТОЯНИЯ

Наиболее характерным параметром, который определяется из измерений вращательного спектра линейной молекулы, является ее вращательная постоянная B и, следовательно, ее эффективный момент инерции $J=h/8\pi^2B$. Если пренебречь колебательными движениями молекулы, что будет соответствовать нулевому приближению к основному колебательному состоянию, и если считать, что все массы атомов сконцентрированы в атомных ядрах, то момент инерции молекулы будет зависеть только от междуядерных расстояний и атомных масс. Линейная молекула, состоящая из трех атомов с массами m_1, m_2 и m_3, имеет момент инерции относительно центра масс, равный

$$I=\frac{m_1m_2l_{12}^2+m_1m_3l_{13}^2+m_2m_3l_{23}^2}{m_1+m_2+m_3}, \tag{2.27}$$

где l_{ij} — расстояние между массами m_i и m_j. Момент инерции линейной молекулы более общего вида, состоящей из произвольного числа точечных масс, определяется аналогичной формулой

$$I=\frac{\frac{1}{2}\sum_j\sum_i m_im_jl_{ij}^2}{\sum_i m_i}. \tag{2.28}$$

Эта формула будет справедлива также и для момента инерции любой плоской молекулы относительно оси, проходящей через ее центр масс перпендикулярно плоскости молекулы.

В случае, когда массы атомов предполагаются известными, выражение для момента инерции линейной молекулы, состоящей из n атомов, содержит $n-1$ неизвестное расстояние (для линейной молекулы имеется очевидное соотношение между величинами l_{ij}). Измерение величины I у двухатомной молекулы позволило бы сразу же определить неизвестное расстояние. В случае линейной молекулы, состоящей из n атомов, для определения всех междуядерных расстояний из вращательных спектров требуется знание $n-1$ значений I молекулы, у которой определенные атомы замещаются изотопами (изотопические замещения), причем известные массы изотопов различны, а неизвестные расстояния между ядрами остаются неизменными

К счастью, обычно бывает легко определить моменты инерции нескольких изотопических замещений многоатомных молекул. Измерения эффективных моментов инерции могут быть произведены с очень высокой точностью, так что сами по себе эти измерения не являются препятствием для очень точного определения междуядерных расстояний. Наиболее серьезной трудностью, с которой сопряжено достижение высокой точности в измерении междуядерных расстояний у многоатомных молекул, является наличие вра-

щательно-колебательных взаимодействий, которыми мы до сих пор пренебрегали. Формулы (2.27) и (2.28) непосредственно применимы к молекуле, у которой все атомы находятся в покое в своих положениях равновесия; в этом случае они определяют равновесное значение момента инерции I_e. На практике измеряется величина, обратная моменту инерции, усредненная по основному колебательному состоянию, т. е. B_0. Величина B_0 отличается от равновесного значения B_e на величину $-{}^1/_2\sum_i \alpha_i$. Величины α_i могут довольно сложным образом зависеть от силовых постоянных и масс, как мы убедились на примере трехатомной молекулы [см. (2.6)].

Для двухатомных молекул учесть и вычислить величину α довольно легко. Однако для многоатомных молекул редко удается измерить все величины α и определить их зависимость от различных изотопических масс. Обычно измеряются величины B_0 для разных изотопов и делается предположение, что они эквивалентны величинам B_e и, следовательно, что междуядерные расстояния могут быть вычислены по формуле (2.28). Ошибки, обусловленные пренебрежением величинами α или нулевыми колебаниями, следует считать основным ограничением точности определения расстояний. В случае молекулы OCS было изучено большое число изотопических замещений; при этом два междуядерных расстояния могли быть определены из различных пар изотопических комбинаций. Результаты приведены в табл. 8. Расхождение между различными результатами получается в основном вследствие пренебрежения нулевыми колебаниями.

Таблица 8

Междуядерные расстояния в молекуле OCS, вычисленные для различных пар изотопов (Таунс, Холден и Меррит [351])

Изотопические комбинации	Расстояние, Å	
	O—C	C—S
$O^{16}C^{12}S^{32}$, $O^{16}C^{12}S^{34}$	1,1647	1,5576
$O^{16}C^{12}S^{32}$, $O^{16}C^{13}S^{32}$	1,1629	1,5591
$O^{16}C^{12}S^{34}$, $O^{16}C^{13}S^{34}$	1,1625	1,5594
$O^{16}C^{12}S^{32}$, $O^{18}C^{12}S^{32}$	1,1552	1,5653

В табл. 8 указано обычное расхождение данных; в некоторых случаях оно может быть значительно больше или меньше. Линейная молекула NNO является характерным примером такой молекулы, где в определении междуядерных расстояний могут появиться значительные ошибки, если пользоваться несоответствующими изотопическими замещениями. Ядро азота, расположенное в середине, очень близко к центру тяжести молекулы, и, следовательно, можно ожидать, что изменение его массы с N^{14} на N^{15} будет мало влиять на момент инерции относительно центра масс или на B_e. Вместе с тем такое изменение массы может довольно заметно повлиять на колебательные частоты и, следовательно, изменить вращательно-колебательное взаимодействие $-{}^1/_2\sum_i \alpha_i$. Действительно, экспериментально было обнаружено, что вращательные переходы молекулы $N^{14}N^{15}O^{16}$ происходят при более высоких частотах, чем у молекулы $N^{14}N^{14}O^{16}$ (Колс и Юз [383]). Следовательно (если пренебречь вращательно-колебательными взаимодействиями), увеличение массы ядра азота, расположенного в середине, привело к уменьшению момента инерции, что, согласно формуле (2.27),

невозможно. Определение междуядерных расстояний по измеренным частотам у $N^{14}N^{15}O^{16}$ и $N^{14}N^{14}O^{16}$ приводит к интересному результату: одно из междуядерных расстояний получается мнимым. Для предотвращения этого результата можно, конечно, пользоваться изотопическим образцом, в котором изменяется масса ядер азота, расположенного у края, или кислорода. В этом случае, несмотря на то, что изотопическое замещение также изменит вращательно-колебательные взаимодействия, заметно изменится равновесный момент инерции и колебательные эффекты будут вносить лишь малую относительную ошибку в наблюдаемые изотопические эффекты. Междуядерные расстояния, приведенные для N_2O в табл. 4, были получены на основе исследования двух изотопических образцов $N^{14}N^{14}O^{16}$ и $N^{15}N^{14}O^{16}$.

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАСС ЯДЕР

Чтобы определить междуядерные расстояния в многоатомной линейной молекуле, состоящей из n атомов, должно быть исследовано $n-1$ изотопических замещений. Если исследовались дополнительные изотопические замещения, то это дает возможность точно определить отношение масс, если нулевыми колебаниями можно пренебречь. У молекулы OCS было изучено, например, 11 изотопических замещений.

На первый взгляд может показаться, что для определения двух неизвестных расстояний можно использовать два различных изотопа S и что последующие измерения моментов инерции с несколькими изотопами C или O дадут возможность определить отношение их масс. Поскольку характерные изменения частот вследствие изотопического замещения порядка нескольких сотен мегагерц, а частоты могут быть измерены с точностью до нескольких килогерц, то можно ожидать точности приблизительно 10^{-5} *а. е. м.* Однако из табл. 8 сразу видно, что это не так. При наличии нулевых колебаний междуядерные расстояния известны с точностью не более 0,1%, поэтому точность в определении отношения масс не может быть высокой.

Наряду с таким неточным способом определения междуядерных расстояний существует много путей точного определения масс ядер из радиоспектроскопических измерений. Если измерены вращательные частоты для трех изотопов одного и того же элемента в какой-либо молекуле и если массы двух из этих изотопов известны, то массу третьего изотопа обычно можно определить с точностью, сравнимой (или даже лучшей) с точностью, достижимой другими обычными методами. Использование двух изотопов с известной массой можно рассматривать как «калибровку» изотопического сдвига в молекуле и эффекта нулевых колебаний, на основе которой можно определить массу третьего изотопа.

Если нулевыми колебаниями можно пренебречь, то указанный способ калибровки можно сделать точным и без детальных сведений о структуре и междуядерных расстояниях молекулы.

Момент инерции молекулы относительно оси z, проходящей через центр тяжести молекулы, можно записать в виде

$$I_0 = \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2), \tag{2.29}$$

где m_i — масса i-го атома, а $x_i^2 + y_i^2$ — квадрат его расстояния от оси. Если вследствие изотопического замещения масса n-го атома изменилась на величину Δm_1, то новый момент инерции относительно оси, проходящей через новый центр масс параллельно оси z, равен

$$I_1 = I_0 + \frac{\Delta m_1 M_0 (x_n^2 + y_n^2)}{\Delta m_1 + M_0}, \tag{2.30}$$

где $M_0 = \sum_i m_i$ — полная масса исходной молекулы до изотопического замещения, а $x_n^2 + y_n^2$ — квадрат расстояния от n-го атома до центра масс исходной молекулы. Соотношение (2.30) выражает тот факт, что момент инерции протяженного тела относительно какой-либо оси равен сумме его момента инерции относительно параллельной оси, проходящей через центр тяжести, и момента инерции массы всего тела, сосредоточенной в его центре тяжести. Если масса n-го атома была изменена на величину Δm_2, то новый момент инерции будет равен

$$I_2 = I_0 + \frac{\Delta m_2 M_0}{\Delta m_2 + M_0}(x_n^2 + y_n^2). \tag{2.31}$$

Из формул (2.29) — (2.31) следует

$$\frac{I_1 - I_0}{I_2 - I_0} = \frac{M_2}{M_1}\left(\frac{\Delta m_1}{\Delta m_2}\right), \tag{2.32}$$

где M_1 и M_2 — полные массы $\Delta m_1 + M_0$ и $\Delta m_2 + M_0$ соответственно после двух изотопических замещений. Так как моменты инерции обратно пропорциональны вращательным постоянным, которые и измеряются в опыте, то соотношение (2.32) удобнее записать в виде

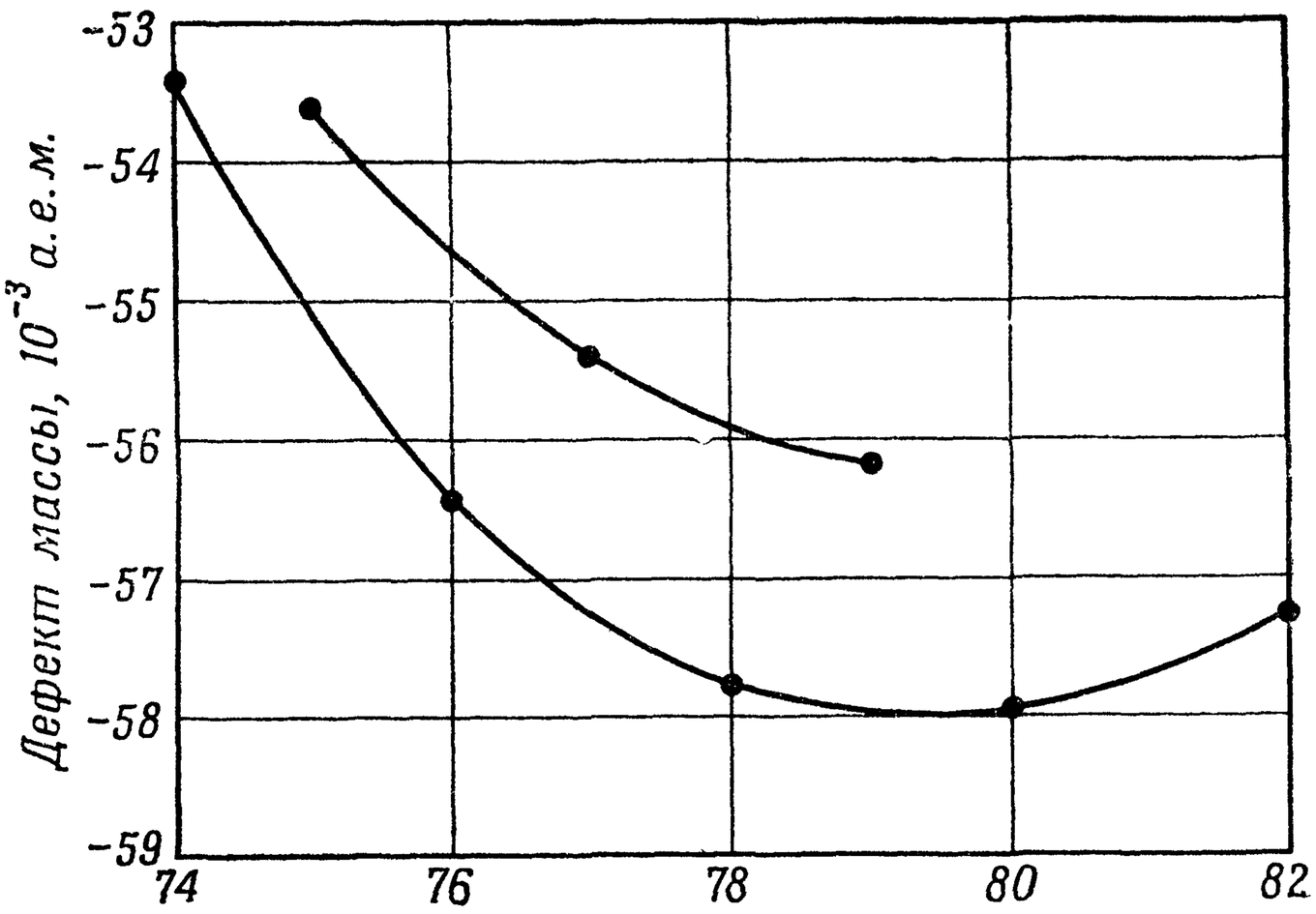
$$\frac{\Delta m_1}{\Delta m_2} = \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0} = \frac{M_1}{M_2}\,\frac{B^{(2)}}{B^{(1)}}\,\frac{(B^{(0)} - B^{(1)})}{(B^{(0)} - B^{(2)})}. \tag{2.33}$$

Здесь m_0 — исходная масса элемента, испытывающего изотопическое замещение, m_1 и m_2 — массы первого и второго изотопов, $B^{(0)}$, $B^{(1)}$ и $B^{(2)}$ — соответствующие значения вращательных постоянных. Очевидно, что если m_1 и m_2 известны, то m_0 можно определить из измерений вращательных частот. Для этого нужно знать только общую массу других атомов, которые входят в молекулу. Из вывода соотношений (2.32) или (2.33) ясно, что они остаются справедливыми не только для линейных молекул, но и для молекул любого типа, поскольку сама ось, относительно которой брались моменты инерции или вращательные постоянные, могла быть выбрана произвольно по отношению к ориентации молекулы. Если массы изотопов известны неточно, но известны их разности, то из соотношения (2.33) могут быть получены разности между их массами и массами других изотопов.

Соотношение (2.33) является строгим, если в него входят равновесные значения величин B. Однако, если даже в (2.33) входит вращательная постоянная для основного состояния B_0, оно дает очень хорошую точность для отношения разностей масс. Поскольку равновесные значения B удается определить лишь в редких случаях, то величины масс чаще всего находят из соотношения (2.33), пользуясь значениями вращательных постоянных в основном состоянии. В табл. 9 сравниваются отношения разностей масс, полученные из формулы (2.33), с теми, которые получены другими методами. Ошибки, приведенные для радиоспектроскопических данных, в основном обусловлены нулевыми колебаниями, т. е. заменой B_e значением B_0; их величины будут обсуждаться ниже (Гешвинд, Минден и Таунс [485]). На фиг. 8 изображена кривая зависимости массы Se от массового числа, найденная из радиоспектроскопических измерений и рассчитанная, исходя из предположения, что массы двух изотопов Se равны 76 и 80. Эта кривая совершенно ясно показывает различные зависимости ядерных масс у четных и нечетных изотопов. Несмотря на то, что вследствие нулевых колебаний форма кривой может быть искажена, для установления четности или нечетности изменения массы это не существенно. Четные массы лежат на плавной кривой, и различие в изменении четных или нечетных масс видно просто из того, насколько эта кривая отстоит от кривой нечетных изотопов Se^{75}, Se^{77} и Se^{79}.

Рассмотрим погрешности в определении массы, обусловленные нулевыми колебаниями. Обычно в (2.33) подставляют значения вращательных постоянных для основного колебательного состояния. Для данного изотопического замещения это соответствует величине $B_0 = B_e - {}^1/_2 \sum_i \alpha_i$, где α_i — постоянная вращательно-колебательного взаимодействия для i-го нормального колебания. Эту сумму в последующем рассмотрении мы будем обозначать через $\alpha = \sum_i \alpha_i$.

Из выражения (2.33) видно, что в случае, когда α так же зависит от массы, как и B_e, в отношение разностей масс $(m_1 - m_0)/(m_2 - m_0)$ ошибки не вносится, так как в этом случае отношение величин B не зависит от того,



Фиг. 8. Изменение массы стабильных изотопов Se с массовым числом.

Экспериментальные значения масс определены в предположении, что они относятся к массам Se^{76} и Se^{80}. Отметим, что значения для Se^{75}, Se^{77} и Se^{79}, имеющих нечетные массовые числа, лежат значительно выше кривой, установленной для четных изотопов. (Данные взяты из работы Гешвинда, Гюнтер-Мора и Таунса [1039].)

каким значением B_e или B_0 мы пользуемся. Поскольку при малых относительных изменениях массы и α и B_e меняются приблизительно линейно и поскольку во всех случаях α намного меньше B_e, то погрешность, связанная с величиной α, обычно невелика. Если в результате изотопического замещения величина B_e изменилась на $\Delta\nu$, то эффекты нулевых колебаний изменятся приблизительно пропорционально (на величину $\alpha\Delta\nu/2B$). В той мере, насколько это изменение пропорционально величине $\Delta\nu$ или изменению массы Δm, можно считать, что больших погрешностей возникать не будет. Но вследствие нелинейности зависимости α от Δm возникнет погрешность, по величине приблизительно равная $\delta = (\alpha_e/2B)\Delta\nu(\Delta m/m)$. Относительная ошибка, которая при этом будет внесена в отношение разностей масс, равна просто $\delta/\Delta\nu$, или

$$\frac{\delta}{\Delta\nu} = \frac{\alpha_e}{2B}\frac{\Delta m}{m}. \qquad (2.34)$$

Это выражение представляет собой, конечно, очень грубую оценку. Например, для массы S в молекуле OCS величина $\Delta m/m \approx {}^1/_{16}$, а $\alpha_e/2B \approx {}^1/_{1000}$, так что ошибка в отношении масс должна быть порядка ${}^1/_{16\,000}$.

Более точное выражение для ошибки, обусловленной пренебрежением нулевыми колебаниями, может быть получено путем разложения величин

α и B_e в ряд по степеням изотопического изменения массы Δm относительно их значений при $m = m_0$

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \alpha' \Delta m + \alpha'' \frac{(\Delta m)^2}{2} + \ldots,$$
$$B_e = B_e^{(0)} + B' \Delta m + B'' \frac{(\Delta m)^2}{2} + \ldots \qquad (2.35)$$

«Экспериментальную» величину отношения разностей масс, получаемую из (2.33) при пренебрежении колебательными эффектами, можно связать с «истинной» величиной, которая получается при использовании равновесных вращательных постоянных, следующим образом:

$$\left(\frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0}\right)_{\text{эксп.}} = \left(\frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0}\right)_{\text{ист.}} \left[1 - \frac{1}{4}\frac{\alpha'}{B'}\left(\frac{B''}{B'} - \frac{\alpha''}{\alpha'}\right)(m_2 - m_1) + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}\frac{\alpha}{B}\left(\frac{B'}{B} - \frac{\alpha'}{\alpha}\right)(m_2 - m_1) + \ldots\right]. \qquad (2.36)$$

Однако это выражение не дает окончательного ответа на поставленный вопрос, ибо вычисление величин α' и α'' обычно бывает весьма затруднительным. Действительно, если бы они могли быть точно вычислены, то их можно было бы использовать для исключения рассмотренных выше погрешностей. Но все же выражение (2.36) дает возможность делать некоторую оценку ошибок.

Во всех известных случаях величины B и α положительны, B' и α' отрицательны, а B'' и α'' положительны. В этом отношении величины α и B являются если не идентичными, то аналогичными функциями от m. Следовательно, два члена в каждой скобке $(B''/B' - \alpha''/\alpha')$ и $(B'/B - \alpha'/\alpha)$ стремятся скомпенсировать друг друга. Кроме того, можно ожидать, что два члена

$$\frac{1}{4}\frac{\alpha'}{B'}\left(\frac{B''}{B'} - \frac{\alpha''}{\alpha'}\right)(m_2 - m_1) \text{ и } -\frac{1}{2}\frac{\alpha}{B}\left(\frac{B'}{B} - \frac{\alpha'}{\alpha}\right)(m_2 - m_1)$$

будут иметь различные знаки и частично скомпенсируются. Следовательно, в качестве верхнего предела относительной ошибки в $(m_1 - m_0)/(m_2 - m_0)$ может быть взят наибольший из четырех членов, который умножается на $m_2 - m_1$. Однако следует ожидать, что действительная погрешность будет значительно меньше, чем этот верхний предел. Подробные оценки (Гешвинд [611], Гешвинд, Гюнтер-Мор и Таунс [1039]) показывают, что погрешности типа (2.36) для отношения $(S^{33} - S^{32})/(S^{34} - S^{32})$, полученные из спектра OCS, не превосходят $^1/_{15\,000}$. Это соответствует погрешности в определении массы S^{33} порядка 0,03 тысячной доли единицы массы, если массы S^{32} и S^{34} известны.

Возможны, конечно, и такие случаи, когда погрешности, определяемые соотношением (2.36), могут быть весьма значительными. Это в первую очередь относится к тем случаям, когда измеряемая масса расположена близко к центру тяжести молекулы, как это имеет место в случае «центрального» азота в молекуле NNO. Близкое расположение к центру тяжести делает величину B' очень малой, причем α' и α'' не обязательно должны быть малыми, вследствие чего определяющие ошибку члены в (2.36) могут стать большими. Однако в благоприятных случаях ядерные массы средних и тяжелых элементов в многоатомных молекулах могут быть измерены с точностью до одной или двух десятитысячных единицы массы. Приведенные в табл. 9 отношения разностей масс, которые были измерены как радиоспектроскопически, так и другими хорошо разработанными методами, по-видимому, являются лучшим доказательством незначительности ошибок, связанных с пренебрежением нулевыми колебаниями. В тех случаях, когда с помощью другой методики можно получить точные значения отношений, они обычно

очень хорошо согласуются с радиоспектроскопическими результатами, что указывает на то, что погрешности, обусловленные нулевыми колебаниями, не превосходят величин, которые должны иметь место согласно сделанным оценкам.

Таблица 9

Отношения разностей масс некоторых элементов, определенные из вращательных спектров, и сравнение их с результатами других измерений

Отношение разностей масс	Молекула	Радиоспектроскопические измерения	Литература	Другие измерения	Метод и литература
$\frac{S^{33}-S^{32}}{S^{34}-S^{32}}$	OCS	0,500714 ±0,00003	[612]	0,500727 ±0,00002	Масс-спектроскопия [951]
$\frac{Se^{77}-Se^{76}}{Se^{80}-Se^{77}}$	OCSe	0,33395 ±0,00002	[485]	0,33394 ±0,00003	Масс-спектроскопия [1019]
$\frac{Si^{30}-Si^{29}}{Si^{30}-Si^{28}}$	$Si D_3 F$	0,49938 ±0,00003	[612, 989]	0,49943 ±0,00001	Масс-спектроскопия [951]
$\frac{O^{17}-O^{16}}{O^{18}-O^{16}}$	OCS	0,501042 ±0,00008	[1039]	0,501044 ±0,00007	Ядерные реакции [1039]
$\frac{Cl^{36}-Cl^{35}}{Cl^{37}-Cl^{36}}$	CH_3Cl	1,0018 ±0,0004	[1039]	1,00179 ±0,00007	Ядерные реакции [1039]

Глава 3

МОЛЕКУЛЫ ТИПА СИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

§ 1. ВВЕДЕНИЕ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА

При обычном вращении линейной молекулы момент количества движения относительно оси молекулы отсутствует; момент инерции относительно этой оси очень мал, и поэтому для возбуждения вращения вокруг этой оси требуется слишком большая энергия. Однако у молекул более общего типа отсутствует ось, относительно которой момент инерции был бы исчезающе мал, и поэтому нормальные вращательные состояния нелинейных молекул соответствуют вращению вокруг нескольких осей молекулы.

Моменты инерции молекулы (или какой-нибудь системы масс) могут быть представлены с помощью эллипсоида инерции, ориентация которого относительно молекулы фиксирована, а центр совпадает с центром массы молекулы. Форма этого эллипсоида такова, что момент инерции молекулы относительно какой-либо оси, проходящей через центр масс, пропорционален половине расстояния между точками пересечения этой оси с эллипсоидом инерции. Каждый эллипсоид инерции имеет три взаимно перпендикулярных главных оси; если выбрать систему координат так, чтобы оси x, y, z совпадали с главными осями эллипсоида, то уравнение эллипсоида инерции может быть записано в виде

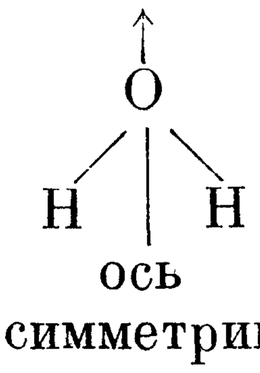
$$\frac{x^2}{I_x^2}+\frac{y^2}{I_y^2}+\frac{z^2}{I_z^2}=1, \tag{3.1}$$

где I_x, I_y и I_z — моменты инерции относительно главных осей, называемые главными моментами инерции.

Обычно вращение молекулы может быть довольно просто выражено через ее вращение относительно главных осей инерции. В частном случае линейной молекулы эллипсоид инерции является плоским диском, ибо момент инерции относительно оси молекулы (которую мы приняли за ось z) очень мал, а два других момента инерции равны друг другу. Вращающееся тело наиболее общего типа, у которого все три главных момента инерции различны, называется асимметричным ротатором или асимметричным волчком; его главные моменты инерции обычно обозначаются в порядке их возрастания через I_A, I_B, I_C. Для некоторых молекул два момента инерции могут быть равны (например, I_A и I_B или I_B и I_C). В этом случае молекула называется симметричным ротатором или симметричным волчком. Линейная молекула является частным случаем симметричного волчка, так как у нее два самых больших момента инерции I_B и I_C равны между собой.

Обычно очень легко выделить главные оси молекулы и определить, существуют ли два равных между собой главных момента инерции. Если молекула имеет ось симметрии, то последняя всегда является главной осью инерции в молекуле. Ось симметрии имеется в том случае, если положение атомов в пространстве не меняется при повороте молекулы вокруг какой-либо оси на угол, равный $2\pi/n$. В этом случае говорят, что молекула имеет ось симметрии n-го порядка. Например, молекула воды H_2O имеет следу-

ющую конфигурацию:



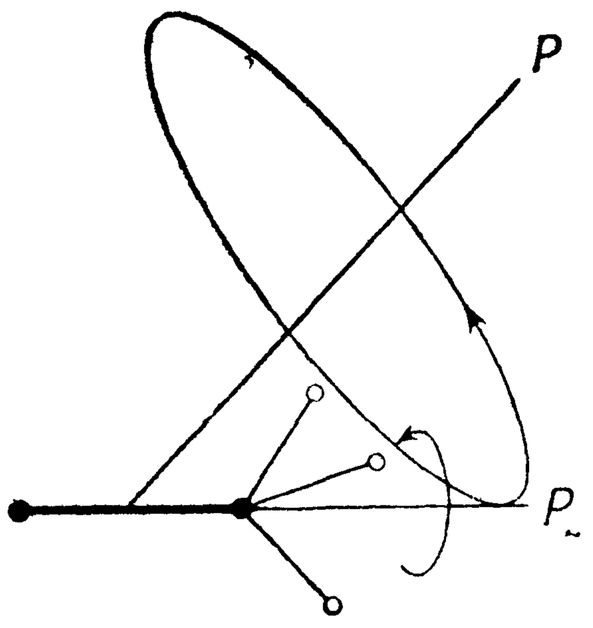
Ось, расположенная в плоскости трех ядер, проходящая через ядро кислорода и лежащая на равных расстояниях от обоих ядер водорода, является осью симметрии второго порядка, ибо молекула имеет то же самое расположение атомов в пространстве при ее повороте на π *радиан*, или на 180°, вокруг этой оси. Так как ориентация эллипсоида инерции в результате такого поворота должна также оставаться постоянной, то легко видеть, что ось симметрии молекулы является главной осью инерции. Молекула воды не представляет собой симметричного волчка, потому что у нее все три главных момента инерции различны. Если молекула обладает осью симметрии третьего или более высокого порядка, то она всегда является симметричным волчком. Примером может служить молекула аммиака NH_3, которая является пирамидальной молекулой с атомом азота в вершине пирамиды и тремя атомами водорода, расположенными на одинаковых расстояниях от атома азота. Ось, проходящая через атом азота на равных расстояниях от трех атомов водорода, будет осью симметрии третьего порядка. Как следует из предыдущих рассуждений, эта ось будет также главной осью инерции и обычно принимается за ось z. Если молекулу повернуть на угол $2\pi/3$ *радиан*, т. е. на 120°, то эллипсоид инерции при этом не должен измениться. Это возможно, лишь если I_x и I_y равны, т. е. если сечение эллипсоида инерции плоскостью, перпендикулярной оси симметрии z, вырождается в круг. Подобные рассуждения могут быть проведены и для оси симметрии порядка выше третьего. Линейная молекула, например, имеет ось симметрии бесконечного порядка.

Наиболее распространенным типом симметричного волчка являются рассмотренные выше линейные молекулы, а также молекулы с осью симметрии третьего порядка. Однако возможно, что молекула, обладающая осью симметрии ниже третьего порядка, все же будет симметричным волчком, который в этом случае может быть назван случайным симметричным волчком. Высокая разрешающая сила и точность радиоспектроскопии позволяют обнаруживать очень малые отклонения от равенства двух моментов инерции; поэтому весьма маловероятно, что благодаря «случайности» два момента инерции окажутся настолько близкими, что молекулу можно будет считать симметричным волчком. Поэтому в дальнейшем молекулы типа симметричного волчка, обладающие осью симметрии ниже третьего порядка, не будут рассматриваться. Почти симметричные молекулы будут обсуждены в гл. 4 как «слегка асимметричные» волчки.

Спектр симметричного волчка; полуклассическое рассмотрение. Многие из свойств симметричного волчка, как, например, уровни энергии и правила отбора, могут быть выведены из уравнений классической механики и принципа соответствия. Такое классическое рассмотрение движения вращающегося симметричного волчка иллюстрирует фиг. 9. Ось молекулы прецессирует вокруг направления полного момента количества движения P с частотой, равной $P/2\pi I_B$. В то же самое время молекула вращается вокруг своей собственной оси (см. Герцберг [145], стр. 22), и энергия вращения может быть представлена в виде

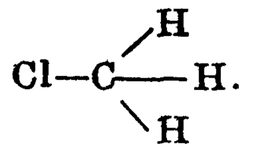
$$W = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2 = \frac{P_x^2}{2I_x} + \frac{P_y^2}{2I_y} + \frac{P_z^2}{2I_z}, \qquad (3.2)$$

где x, y и z — направления главных осей инерции, причем ось z совпадает с осью симметрии молекулы. Так как молекула является симметричным волчком, то I_x и I_y равны между собой и могут быть обозначены через I_B — обычное обозначение среднего по величине момента инерции. Момент I_z может быть обозначен через I_A или I_C в зависимости от того, что больше — I_z или I_B. В случае, когда отношения величин моментов инерции неизвестны I_z всегда обозначается через I_C. Если учесть, что $I_x = I_y = I_B$ и что $P^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2$, то равенство (3.2) можно записать в виде



Фиг. 9. Классическое движение молекулы типа симметричного волчка, являющееся комбинацией вращения вокруг оси молекулы, соответствующей P_z, и прецессии этой оси вокруг направления полного момента P.

Изображенная молекула представляет собой метилхлорид:



$$W = \frac{P^2}{2I_B} + P_z^2\left(\frac{1}{2I_C} - \frac{1}{2I_B}\right). \qquad (3.3)$$

Квадрат полного момента количества движения P^2 квантуется и принимается равным $J(J+1)h^2/4\pi^2$, где J — целое число. Точно так же квантуется компонента момента вдоль какой-либо оси, например вдоль оси z, так что $P_z^2 = K^2h^2/4\pi^2$, где K — также целое число. Поэтому (3.3) принимает вид

$$W = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I_B} + \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I_C} - \frac{h^2}{8\pi^2 I_B}\right)K^2.$$

Вводя вращательные постоянные A, B и C

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_A}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_B}, \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_C}, \qquad (3.4)$$

получаем

$$\frac{W}{h} = BJ(J+1) + (C-B)K^2. \qquad (3.5)$$

Выражение (3.5) определяет возможные уровни энергии симметричного волчка, которые изображены на фиг. 10. Если $K = 0$, то уровни энергии совпадут с энергетическими уровнями линейной молекулы. Однако



Фиг. 10. Уровни энергии для молекулы типа симметричного волчка.
а—вытянутый, *б*—сплющенный симметричные волчки.

для данной величины J может существовать целый ряд возможных значений K. (Естественно, что K не может быть больше J, так как K является компонентой J.) K может быть одним из целых чисел:

$$K = J,\ J-1,\ \ldots,\ -J. \qquad (3.6)$$

Таким образом, K имеет $2J+1$ различных значений. Так как энергия не зависит от знака K, то уровни с одинаковыми по абсолютной величине значениями K совпадают. Следовательно, для уровней с K большим 0, имеет место двойное вырождение и, таким образом, для каждого J существует только $J+1$ различных уровней. Каждому значению K соответствует бесконечный ряд уровней с разными значениями J. Их относительное расположение идентично расположению уровней энергии линейной молекулы, но ряд начинается с $J=K$, а не с $J=0$.

Вытянутый симметричный волчок соответствует вытянутым, похожим на сигары молекулам, у которых момент инерции относительно оси симметрии I_z меньше, чем моменты инерции относительно других главных осей. В этом случае выражение $h/8\pi^2 I_z - h/8\pi^2 I_B$, являющееся коэффициентом при K^2 в уравнении (3.5), положительно, так что уровни энергии для данного J (как это показано на фиг. 10, *а*) повышаются с увеличением K. Для сплющенного симметричного волчка (который похож на блин) момент I_z больше I_B, и поэтому коэффициент при K^2 в (3.5) отрицателен. В этом случае уровни энергии для данного J (как это показано на фиг. 10, *б*) понижаются с увеличением K. Для сферического волчка, у которого все моменты инерции равны, коэффициент при K^2 в уравнении (3.5) равен нулю, а уровни энергии зависят только от величины J.

Для нахождения спектра молекулы, кроме определения уровней энергии, необходимо еще знание правил отбора. У молекул типа симметричного волчка вследствие симметрии составляющая дипольного момента в направлении, перпендикулярном оси симметрии молекулы, равна нулю, поэтому момент вращения относительно этой оси, вызываемый электрическим полем излучения, также равен нулю. Это означает, согласно принципу соответствия, что поле излучения не может изменить момент количества движения относительно оси молекулы, или $\Delta K = 0$. Дипольный момент симметричного волчка направлен вдоль оси молекулы, которая прецессирует с частотой $P/2\pi I_B$ вокруг фиксированного в пространстве направления полного момента количества движения. Следовательно, вытекающая из классических представлений частота равна $P/2\pi I_B$ (как и для линейной молекулы). Эта частота может быть приблизительно получена с помощью правила отбора $\Delta J = \pm 1$, что совпадает с результатом строгого квантово-механического расчета.

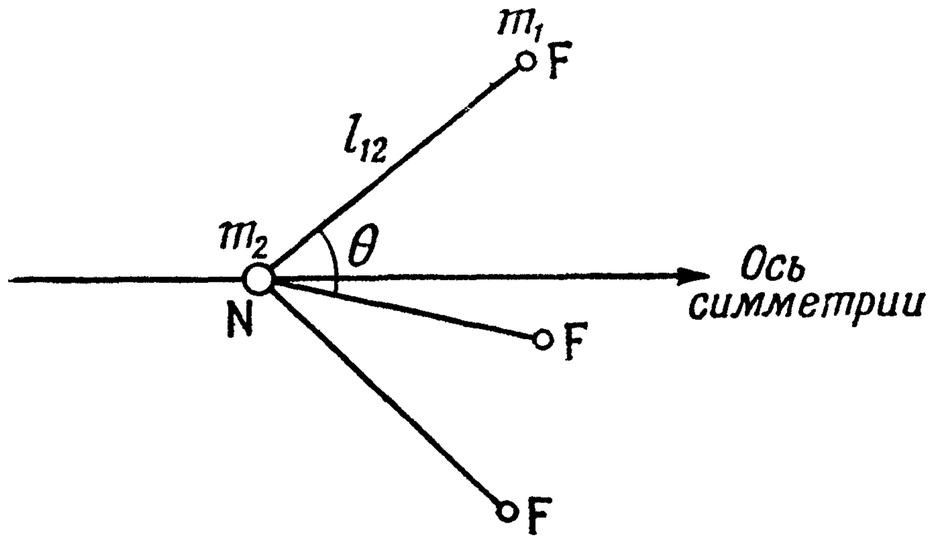
Важно отметить, что, в соответствии с правилами отбора, наблюдаемые частоты переходов для симметричного волчка (если пренебречь центробежным возмущением и другими малыми эффектами) не зависят от K и от момента инерции относительно оси симметрии. Частоты переходов определяются простым выражением

$$\nu = \frac{2h(J+1)}{8\pi^2 I_B} = 2B(J+1). \tag{3.7}$$

То, что наблюдаемые частоты не зависят от I_A, значительно упрощает спектр и, следовательно, является преимуществом. Однако это же является и недостатком, так как по этой же причине для молекул типа симметричного волчка нельзя непосредственно из спектра определить момент инерции относительно оси симметрии.

Простейшим типом симметричного волчка (кроме линейной молекулы и «случайного» симметричного волчка, который не бывает полностью симметричен) является молекула, состоящая из трех одинаковых атомов, расположенных в вершинах равностороннего треугольника, и четвертого, отличного атома, расположенного на равных расстояниях от первых трех. Четвертый атом может находиться или в плоскости трех первых атомов, или вне ее; в последнем случае молекула имеет пирамидальную форму. Плоские молекулы этого типа включают галоидопроизводные элементов третьей

группы периодической системы, такие, как BF_3, BCl_3 и $AlCl_3$. Симметричные плоские молекулы не имеют чистого вращательного спектра, ибо у них отсутствует постоянный дипольный момент. Простыми пирамидальными симметричными молекулами являются тригидриды и тригалоиды элементов пятой группы периодической таблицы, такие, как NH_3, NF_3, PH_3, PCl_3 или AsF_3 (фиг. 11). Для того чтобы эти молекулы были симметричными волчками, необходимо, чтобы три одинаковых атома имели равные массы; так, например, молекула NH_2D, у которой один из атомов водорода заменен дейтерием, уже не будет симметричным волчком.



Фиг. 11. Простая пирамидальная молекула типа симметричного волчка NF_3.

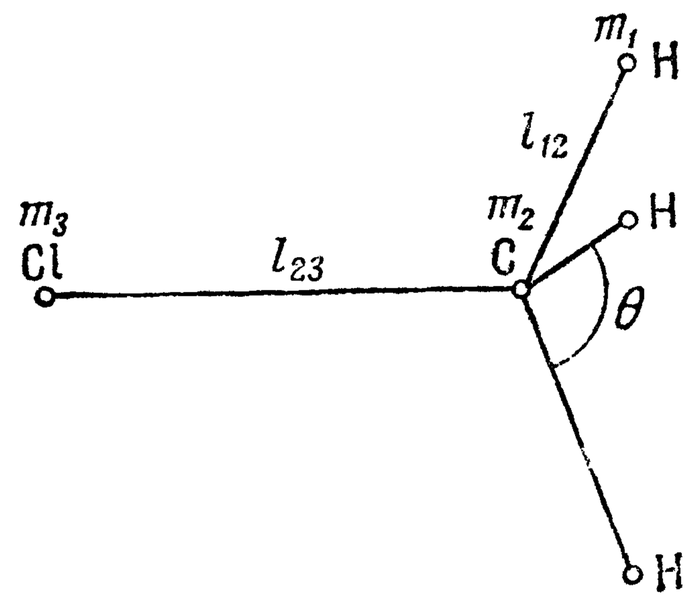
Моменты инерции. Момент инерции относительно оси симметрии определяется выражением

$$I_C = 2m_1 l_{12}^2 (1 - \cos\theta), \qquad (3.8)$$

где m_1 — масса одного из трех одинаковых атомов, l_{12} — расстояние от одного из них до четвертого атома, а θ — угол между прямыми линиями, соединяющими четвертый атом с любыми двумя атомами, т. е. угол при вершине одной из граней пирамиды. Угол θ обычно называется углом связи, так как химические связи представляются прямыми линиями, соединяющими три одинаковых атома с четвертым, отличным от них. Два равных момента инерции относительно осей, перпендикулярных оси симметрии, равны

$$I_B = m_1 l_{12}^2 (1 - \cos\theta) + \frac{m_1 m_2 l_{12}^2}{3m_1 + m_2} (1 + 2\cos\theta). \qquad (3.9)$$

Частоты разрешенных вращательных переходов зависят только от I_B, поэтому наблюдение вращательных спектров молекул этого типа не позволяет найти оба параметра l_{12} и θ, которые определяют полную конфигурацию молекулы. Если, однако, наблюдается спектр двух изотопических комбинаций одной и той же молекулы, как, например, $N^{14}F_3$ и $N^{15}F_3$, то два измеренных момента I_B дают два уравнения (3.9), из которых могут быть определены оба параметра l_{12} и θ. Данные о структуре таких молекул могут быть также получены из их асимметричных изотопических комбинаций, например NH_2D, $AsCl_2^{35}Cl^{37}$ и т. д. Эти асимметричные молекулы будут рассмотрены в гл. 4. В табл. 10 приведены наиболее точные данные о структуре симметричных пирамидальных молекул, полученные методами радиоспектроскопии. Вследствие нулевых колебаний междуядерные расстояния и углы содержат неопределенность того же характера, что и междуядерные расстояния в линейных молекулах. В тех случаях, когда была сделана оценка этих или других ошибок, последние указаны в табл. 10.



Фиг. 12. Метилхлорид как пример молекулы типа симметричного волчка.

Другим примером молекул типа симметричного волчка являются молекулы, состоящие из атома элементов четвертой группы периодической таблицы, связанного с тремя одинаковыми атомами и четвертым отличным атомом или группой атомов. Примером молекул этого типа является изображенная на фиг. 12 молекула метилхлорида. Момент инерции I_C таких молекул определяется, естественно, равенством (3.8), а момент инер-

Таблица 10

Вращательная постоянная и структурные параметры симметричных пирамидальных молекул[1])

Молекула	B_0, *мгц*	l_{12}, Å	θ	Литература
NH_3	298 000	1,014	106°47′	[145, 705]
NF_3	10 680,96	1,371	102°,9′	[556]
PH_3	133 478,3	1,421	93°27′	[647, 799, 967, 1016]
PF_3	7 819,90	1,55	102°	[393, 1069]
PCl_3^{35}	2 617,1	2,043±0,003	100°6′±20′	[509]
PBr_3^{79}	996,8	—	—	[581]
AsH_3	111 620	1,523	92°0′	[647, 798]
AsF_3	5 878,971	1,712±0,006	102°±2°	[287, 915]
$AsCl_3^{35}$	2 147,2	2,161±0,004	98°25′±30′	[509]
$Sb^{121}H_3$	88 000	1,712	91°30′	[647, 799]
$Sb^{121}Cl_3^{35}$	1 754	2,325±0,005	99°30′±1°30′	[637, 1069]

[1]) Ошибки в l_{12} и θ приведены только там, где они были определены.

ции относительно оси, перпендикулярной оси симметрии молекулы, равен

$$I_B = m_1 l_{12}^2 (1 - \cos\theta) + \frac{m_1 (m_2 + m_3) l_{12}^2}{3m_1 + m_2 + m_3} (1 + 2\cos\theta) + \\ + \frac{m_3 l_{23}}{3m_1 + m_2 + m_3} \left[(3m_1 + m_2) l_{23} + 6m_1 l_{12} \left(\frac{1 + 2\cos\theta}{3} \right)^{1/2} \right]. \qquad (3.10)$$

В случае молекул этого типа для определения трех структурных параметров l_{12}, l_{23} и θ необходимо исследование трех изотопических комбинаций. Если тремя одинаковыми атомами массы m_1 являются атомы водорода (что часто встречается), то наличие нулевых колебаний может привести к большим ошибкам в определении положения этих атомов (l_{12} и θ). Изменения в найденных структурных параметрах молекулы CH_3Cl, вызванные различием эффективных моментов инерции трех изотопических комбинаций, приведены в табл. 11. В этом случае изменения положения атомов водорода

Таблица 11

Вариация структурных параметров, вызванная нулевыми колебаниями. Структурные параметры определены из различных изотопических комбинаций[1])

Изотопические комбинации	Структурные параметры		
	l_{12}(CH), Å	l_{23}(CCl), Å	θ(HCH)
$C^{12}H_3Cl^{35}$, $C^{12}H_3Cl^{37}$, $C^{13}H_3Cl^{37}$	1,123	1,7813	110°57′
$C^{12}H_3Cl^{35}$, $C^{12}H_3Cl^{37}$, $C^{12}D_3Cl^{37}$	1,128	1,7872	112°31′
$C^{12}H_3Cl^{37}$, $C^{13}H_3Cl^{37}$, $C^{12}D_3Cl^{37}$	0,949	1,7850	104°09′
$C^{12}H_3Cl^{35}$, $C^{13}H_3Cl^{35}$, $C^{12}HD_2Cl^{35}$	1,101	1,7815	110°13′

[1]) Наиболее точными данными являются данные последней строки, полученные с учетом асимметричной изотопической комбинации CHD_2Cl. (Данные Миллера и др. [791].)

особенно велики. Было показано, что для метилхлорида среднее расстояние C—H на 0,009 Å больше среднего расстояния C—D в соответствующем дейтерированном соединении и что угол HCH меньше угла DCD на величину порядка 0,2° (Миллер, Амодт, Дусманис, Таунс и Крейчмен [791]). Данные для изученных к настоящему времени молекул типа симметричного волчка, подобных метилхлориду (содержащих пять атомов), приведены в табл. 12.

Таблица 12

Вращательная постоянная и структурные параметры пятиатомных молекул типа симметричного волчка, для которых известны сверхвысокочастотные спектры

Молекула	B_0, *мгц*	l_{12}, Å	l_{23}, Å	θ	Литература
CH_3F	25 536,12	1,11	1,39	110°	[393, 1068]
CH_3Cl^{35}	13 292,95	1,113	1,781	110°31′	[301, 438, 525, 791]
CH_3Br^{79}	9 568,19	1,113	1,939	111°14′	[301, 560, 562, 791]
CH_3J	7 501,31	1,113	2,1392	111°25′	[560, 791]
$Si^{28}H_3F$	14 327,9	1,46	1,5946	109°20′	[551, 848]
$Si^{28}H_3Cl^{35}$	6 673,8	1,44	2,050	110°	[337, 388, 789, 848]
$Si^{28}H_3Br^{79}$	4 321,72	1,57±0,03	2,209±0,001	111°20′±1°	[435, 550]
$Ge^{74}H_3Cl^{35}$	4 333,91	1,52	2,148	111°	[388, 789]
$Ge^{74}H_3Br^{79}$	2 375,88	1,55±0,05	2,297±0,001	112°±1°	[550]
CF_3H	10 348,74	1,332	1,098	108°48′	[393, 744]
CF_3Cl^{35}	3 335,56	1,32	1,77	109°	[384]
CF_3Br^{79}	2 098,06	1,33	1,91	108°	[549, 808]
CF_3J	1 523,23	1,33	2,13	108°	[808]
$CCl_3^{35}H$	3 301,94	1,767	1,073	110°24′	[575, 744]
$CBr_3^{79}H$	1 247,61	1,930±0,003	1,07	110°48′±16′	[836]
SiF_3H	7 207,98	1,46	1,565	108°17′	[554]
$Si^{28}F_3Cl^{35}$	2 477,7	1,560	1,989	108°30′	[554, 684]
$Si^{28}F_3Br^{79}$	1 549,9	1,56	2,15	109°	[554, 684]
$Ge^{74}F_3Cl^{35}$	2 166,60	1,69±0,02	2,067±0,005	107°40′±1°30′	[587]
PF_3O	4 594,25	1,52	1,45±0,03	102°30′±2°	[547, 837]
PF_3S	2 657,63	1,53	1,87	100°20′	[740, 837]
$PCl_3^{35}O$	2 015,20	1,99	1,45±0,03	103°30′±2°	[837]
$PCl_3^{35}S$	1 402,64	2,02	1,85±0,02	100°30′±2°	[837]
MnO_3F	4 129,11	1,586±0,005	1,724±0,005	108°27′±7′	[1063]
ReO_3F	3 566,75	—	—	—	[1063]
ReO_3Cl^{35}	2 094,20	1,761	2,230	108°20′±1°	[710, 1063]

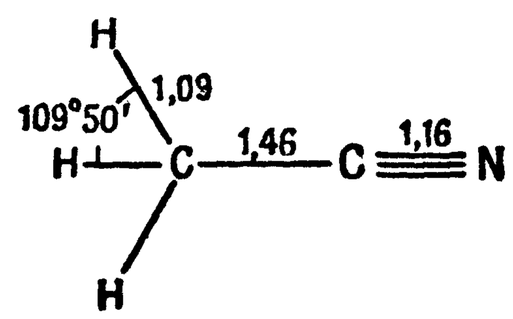
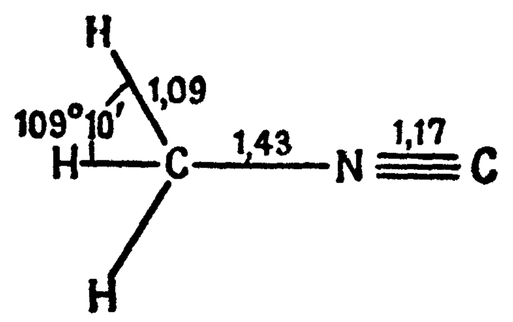
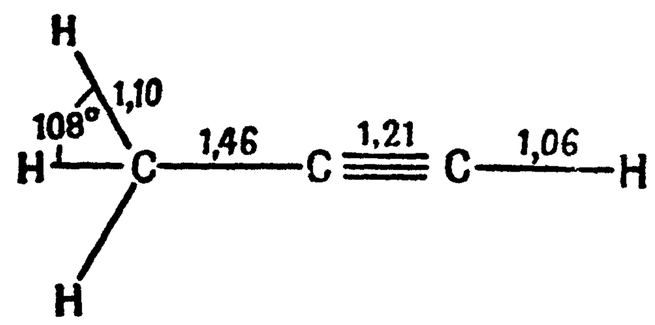
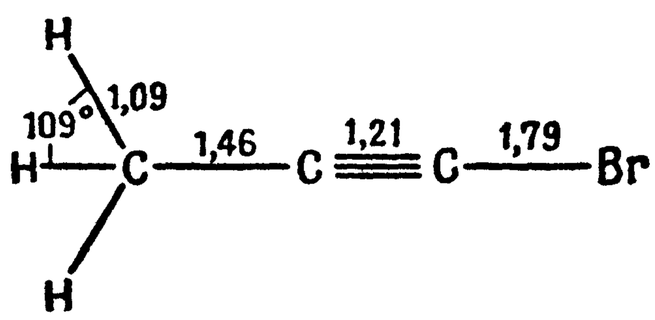
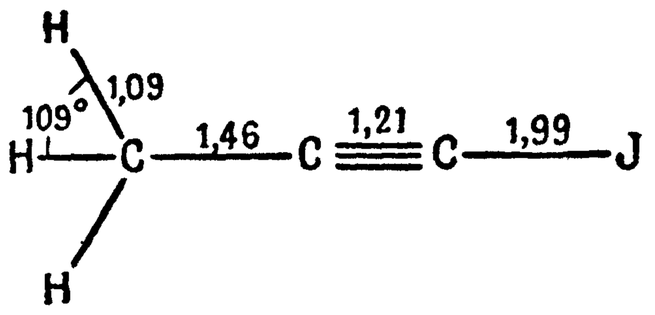
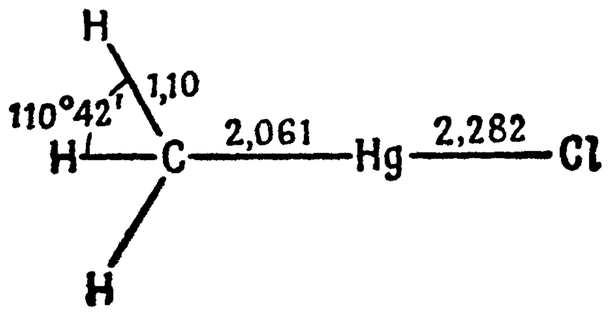
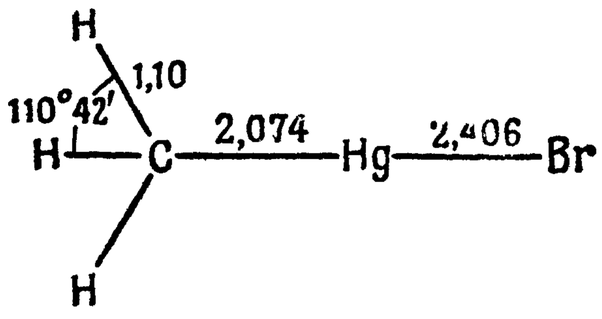
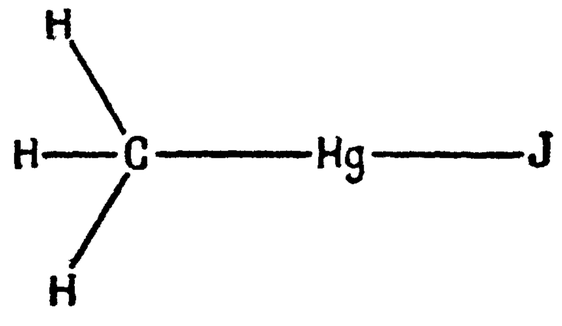
В некоторых случаях не все данные были получены радиоспектроскопическими методами, так как не было исследовано нужное число изотопических комбинаций. В этих случаях один или два структурных параметра были определены другими методами.

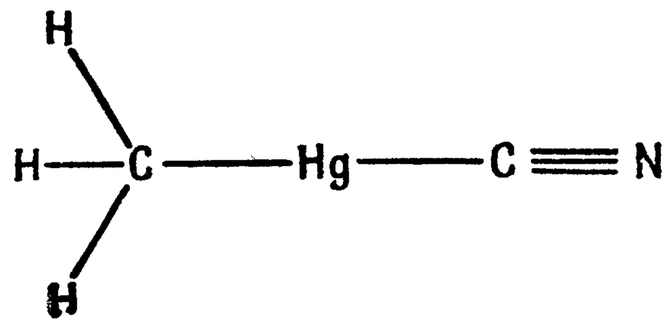
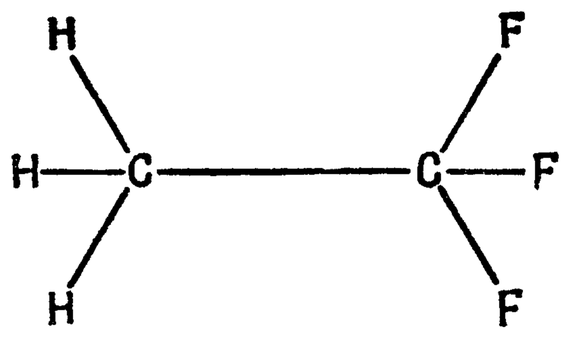
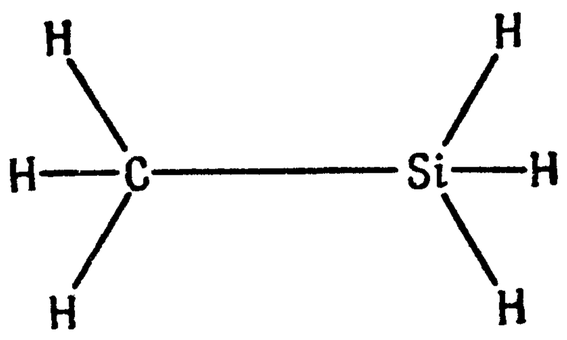
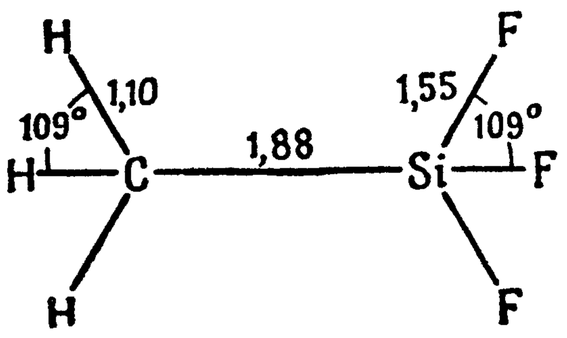
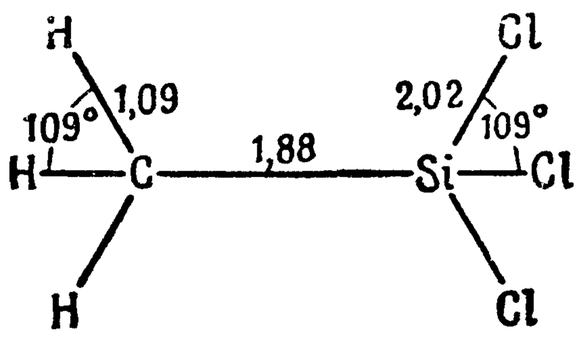
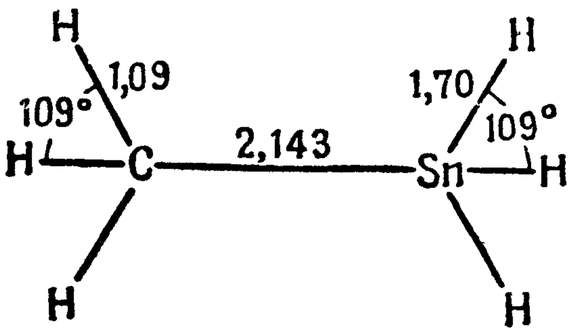
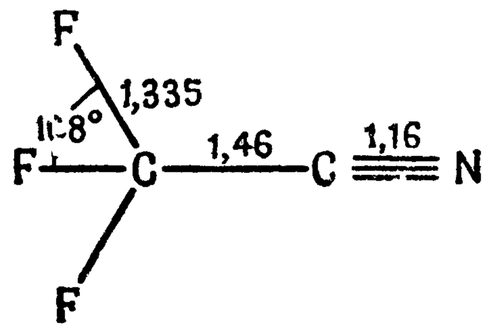
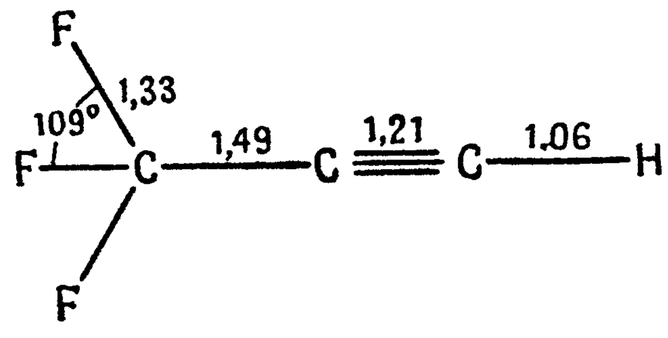
Данные для более сложных симметричных волчков, исследованных радиоспектроскопическими методами, приведены в табл. 13. Для многих случаев были также оценены и структурные параметры.

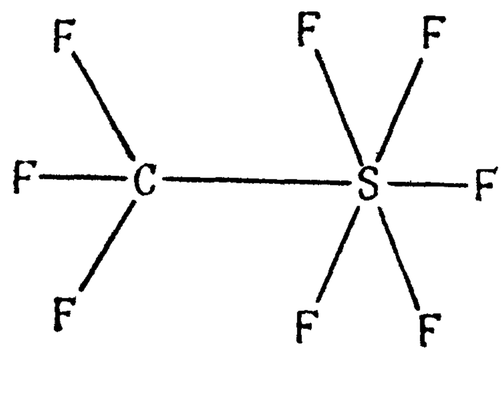
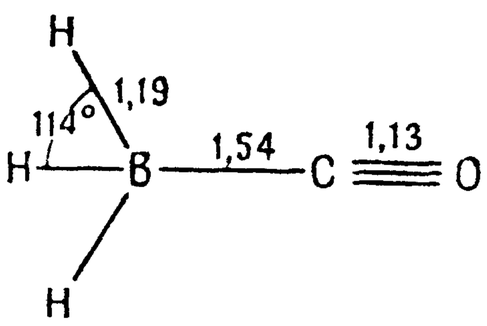
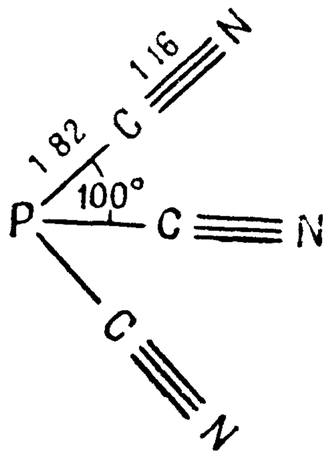
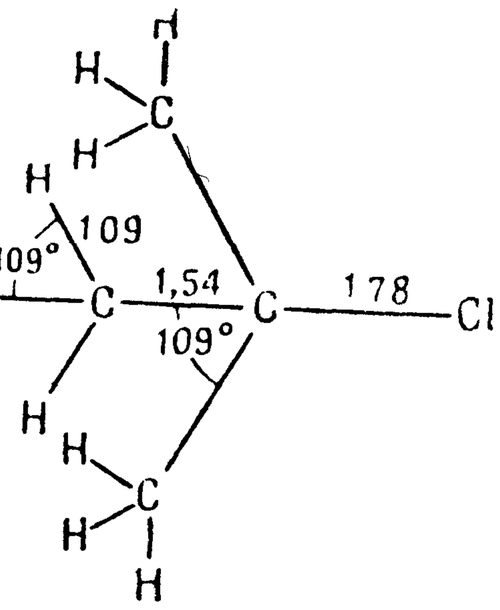
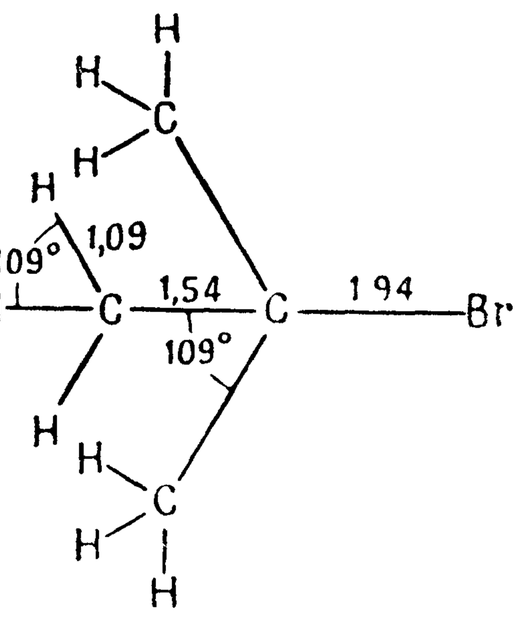
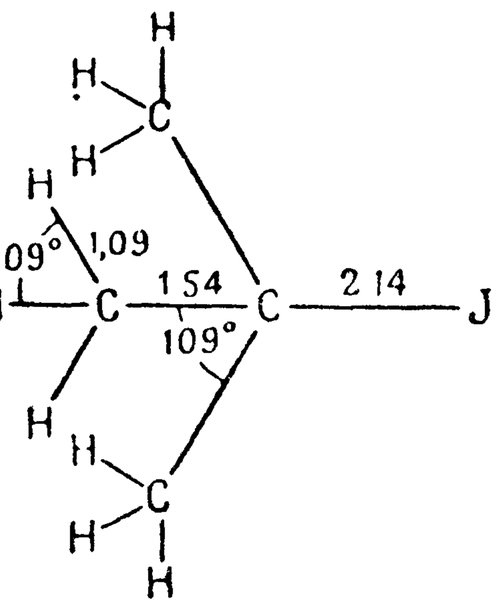
Из радиоспектроскопических измерений моментов инерции молекул типа симметричного волчка могут быть определены также и отношения масс изотопов. Как и для линейных многоатомных молекул, точная оцен-

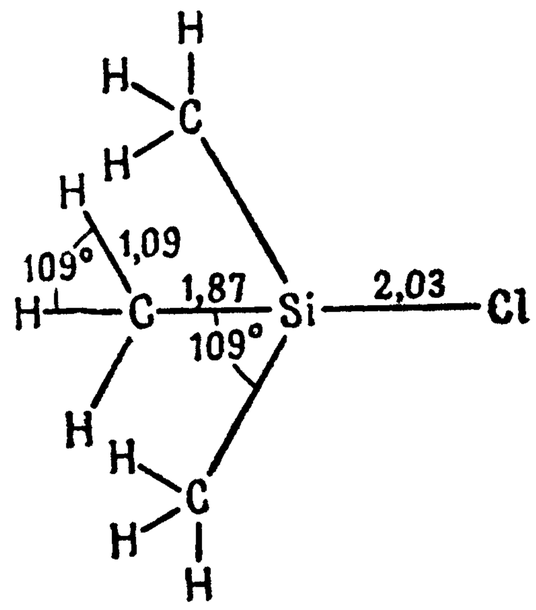
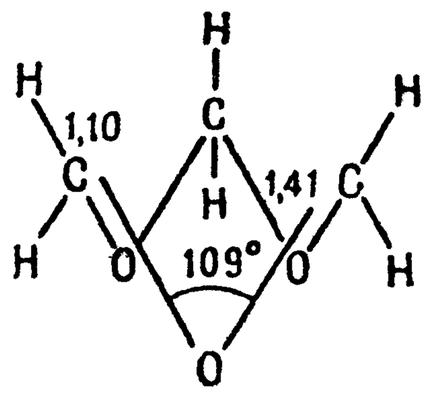
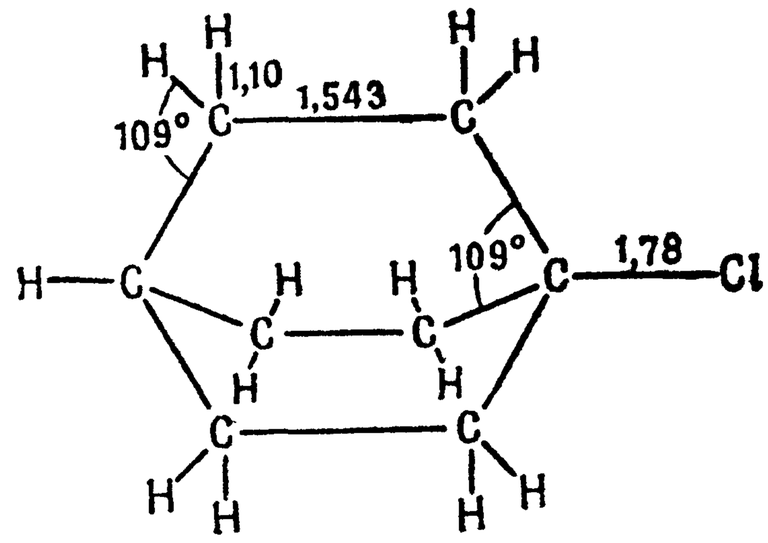
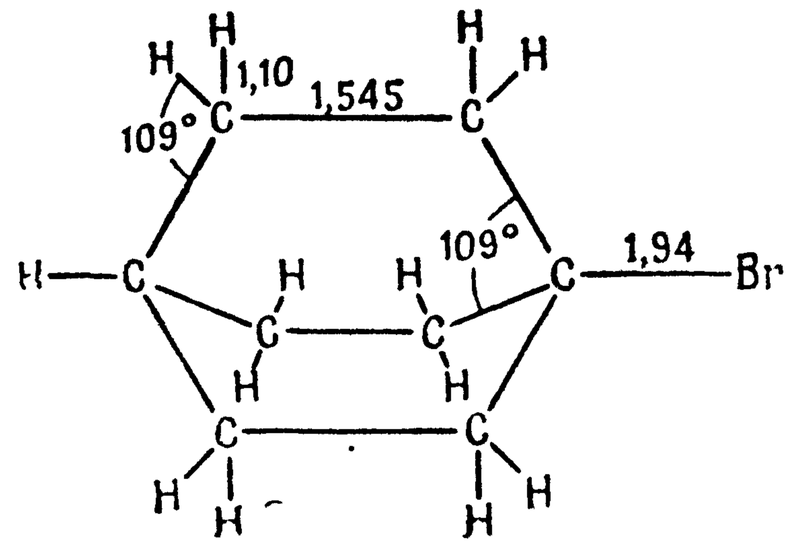
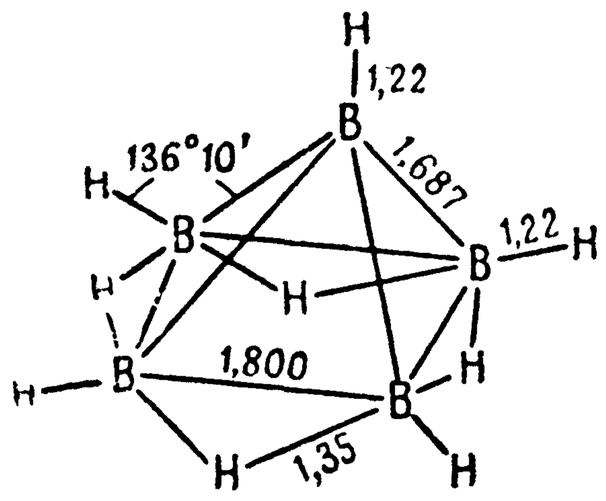
Таблица 13

Вращательная постоянная и структура молекул типа симметричного волчка, состоящих более чем из пяти атомов

Молекула	B_0, *мгц*	Структура	Литература
CH_3CN	9 198,83		[475, 508, 573]
CH_3NC	10 052,90		[508, 573]
CH_3CCH	8 545,84		[574]
CH_3CCBr^{79}	1 561,11		[809]
CH_3CCJ	1 259,02		[809]
$CH_3Hg^{202}Cl^{35}$	2 076,20		[491, 1045]
$CH_3Hg^{202}Br^{79}$	1 139,88		[491, 1045]
$CH_3Hg^{202}J$	788,0		[491]

Молекула	B_0, *мгц*	Структура	Литература
$CH_3Hg^{202}CN$	1 747		[771]
CH_3CF_3	5 185		[289]
CH_3SiH_3	10 968,96		[645]
CH_3SiF_3	3 715,63		[527, 684]
$CH_3SiCl_3^{35}$	1 76^0,84		[941]
$CH_3Sn^{120}H_3$	6 890,2		[644]
CF_3CN	2 945,54		[808]
CF_3CCH	2 877,95		[589]

Молекула	B_0, *мгц*	Структура	Литература
CF_3SF_5	1 097,6		[772]
$B^{11}H_3CO$	8 657,22		[490]
$(CN)_3P$	2 326		[771]
$(CH_3)_3CCl^{35}$	3 016		[580]
$(CH_3)_3CBr^{79}$	2 044		[580]
$(CH_3)_3CJ$	1 562		[580]

Молекула	B_0, *мгц*	Структура	Литература
$(CH_3)_3SiCl^{35}$	2 197,44		[941]
$C_3H_6O_3$	5 273,6		[585]
$C_8H_{13}Cl^{35}$	1 090,90		[945]
$C_8H_{18}Br^{79}$	725,9		[945]
$B_5^{11}H_9^*$	7 002,85		[1053]

* Угол между плоскостью, в которой лежат два эквивалентных атома бора и атом бора, находящийся в вершине, и плоскостью, проходящей через два эквивалентных атома бора и связанный с ними атом водорода, равен 196°.

ка всех вращательно-колебательных эффектов и их зависимости от масс практически невозможна, но относительные величины разностей масс вида

$$\frac{m_1-m_0}{m_2-m_0}=\frac{M_1}{M_2}\frac{I_1-I_0}{I_2-I_0} \tag{2.32}$$

могут быть определены. В гл. 2 было показано, что выражение (2.32) справедливо для любых молекул, у которых моменты инерции I относительно фиксированной оси имеют разные значения для различных масс изотопов m_0, m_1, m_2. Если у молекулы типа симметричного волчка масса одного из атомов изменяется, то этот атом должен быть расположен обязательно на оси молекулы. В этом случае рассматриваемый момент инерции просто зависит от измеряемой величины B и выражение (2.32) принимает вид

$$\frac{m_1-m_0}{m_2-m_0}=\frac{M_1}{M_2}\frac{B^{(2)}}{B^{(1)}}\frac{(B^{(0)}-B^{(1)})}{(B^{(0)}-B^{(2)})}\,. \tag{3.11}$$

Можно ожидать, что при определении масс с помощью (3.11) наличие нулевых колебаний вызовет ошибку приблизительно того же типа и порядка, что и для линейных молекул. Отношения разностей масс, которые были определены для молекул типа симметричных волчков, приведены в табл 14.

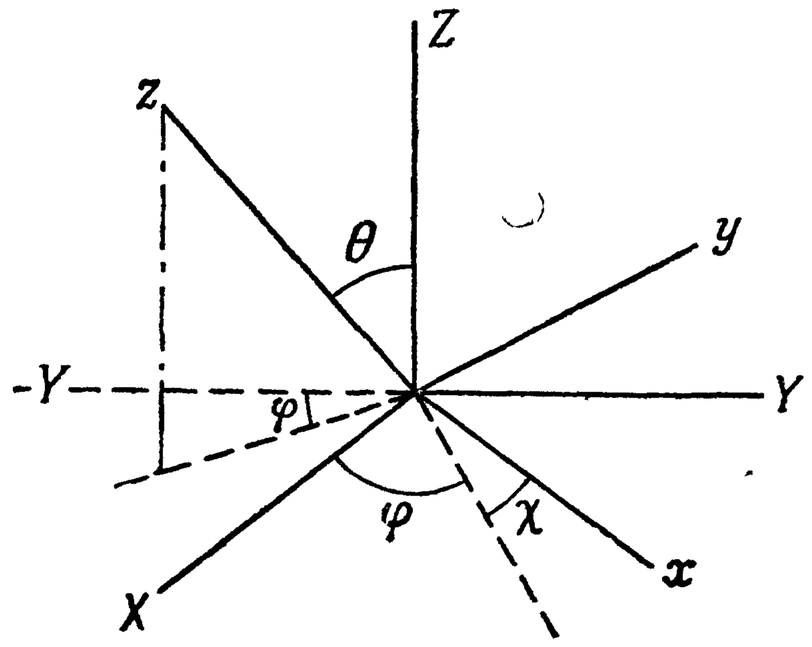
Таблица 14

Отношения разностей масс, определенные из измерений вращательных постоянных молекул типа симметричных волчков (по Гешвинду, Гюнтер-Мору и Таунсу [1039])

Молекула	Отношение разностей масс	Значение отношения	
		радиоспектроскопический метод	другие методы
GeH_3Cl^{35}	$\frac{Ge^{72}-Ge^{70}}{Ge^{74}-Ge^{70}}$	$0,49985 \pm 0,00003$	$0,49978 \pm 0,00002$
	$\frac{Ge^{76}-Ge^{74}}{Ge^{74}-Ge^{70}}$	$0,50013 \pm 0,00003$	$0,50011 \pm 0,00002$
SiH_3Cl^{35}	$\frac{Si^{30}-Si^{29}}{Si^{30}-Si^{28}}$	$0,49941 \pm 0,00005$	$0,49934 \pm 0,00020$
SiD_3F	$\frac{Si^{30}-Si^{29}}{Si^{30}-Si^{28}}$	$0,49934 \pm 0,00003$	$0,49943 \pm 0,00003$

§ 2. ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ СИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

Исследование уровней энергии и правил отбора проводилось нами до сих пор на основе полуклассических представлений. Квантовомеханическое изложение начнем с рассмотрения гамильтониана и затем волнового уравнения симметричного волчка. Движение вращающегося тела обычно описывается с помощью эйлеровых углов, изображенных на фиг. 13. Углы θ и φ эквивалентны обычным полярным углам между осью, жестко связанной с молекулой, и осью, фиксированной в пространстве, а угол χ (обычное обозначение ψ здесь не употребляется, чтобы избежать путаницы с обозначением волновой функции) является углом поворота вокруг оси, жестко



Фиг. 13. Схема, иллюстрирующая определение эйлеровых углов, с помощью которых задается положение вращающегося тела.

Одна из пунктирных линий является линией узлов, или, другими словами, пересечением плоскостей xy и XY; другая является проекцией оси z на плоскость XY.

связанной с молекулой. Для симметричного волчка эта избранная ось будет, естественно, осью симметрии молекулы. Эйлеровы углы можно ввести различными способами. Здесь они введены согласно Казимиру [30]. Оси x, y и z жестко связаны с вращающимся телом. Оси X, Y, Z фиксированы в пространстве. Положение вращающегося тела отсчитывается от начального положения, при котором обе системы координат совпадают. Тело сначала поворачивается на угол φ вокруг оси Z, затем на угол θ вокруг оси x и, наконец, на угол χ вокруг z. Можно показать (Кэмбл [89], стр. 230), что волновое уравнение во введенных выше координатах имеет следующий вид:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin^2\theta}+\frac{C}{B}\right)\frac{\partial^2}{\partial\chi^2}\psi-\frac{2\cos\theta}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\chi\,\partial\varphi}+\frac{W}{hB}\psi=0, \quad (3.12)$$

где C — вращательная постоянная, соответствующая оси симметрии, а B — вращательная постоянная $h/8\pi^2 I_B$ для оси, перпендикулярной оси симметрии. Переменные в уравнении (3.12) могут быть разделены, и решение записано в виде

$$\psi=\Theta(\theta)\,e^{iM\varphi}\,e^{iK\chi}. \quad (3.12a)$$

Чтобы волновая функция была определена однозначно, M и K должны быть целыми числами $0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ Величина Θ удовлетворяет уравнению

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)-\left[\frac{M^2}{\sin^2\theta}+\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin^2\theta}+\frac{C}{B}\right)K^2-2\frac{\cos\theta}{\sin^2\theta}KM-\frac{W}{hB}\right]\Theta=0. \quad (3.13)$$

Если ввести переменную

$$x=\frac{1}{2}(1-\cos\theta) \quad (3.14)$$

и положить

$$\Theta(\theta)=x^{\frac{1}{2}|K-M|}(1-x)^{\frac{1}{2}|K+M|}F(x), \quad (3.15)$$

то уравнение для F может быть записано в виде

$$x(1-x)\frac{d^2F}{dx^2}+(\alpha-\beta x)\frac{dF}{dx}+\gamma F=0, \quad (3.16)$$

где

$$\alpha=|K-M|+1,$$

$$\beta=|K+M|+|K-M|+2,$$

$$\gamma=\frac{W}{hB}-\frac{CK^2}{B}+K^2-\left(\frac{1}{2}|K+M|+\frac{1}{2}|K-M|\right)\times\left(\frac{1}{2}|K+M|+\frac{1}{2}|K-M|+1\right). \quad (3.17)$$

Это — хорошо известное гипергеометрическое уравнение. Его решение, называемое гипергеометрической функцией, может быть получено в виде степенного ряда

$$F(x)=\sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n, \tag{3.18}$$

где

$$a_{n+1}=\frac{n(n-1)+\beta n-\gamma}{(n+1)(n+\alpha)}\,a_n. \tag{3.19}$$

Чтобы волновая функция ψ удовлетворяла условию нормировки ряд должен быть конечен, т. е. представлять собой полином, и поэтому энергия W равна

$$\frac{W}{h}=BJ(J+1)+(C-B)K^2, \tag{3.20}$$

где

$$J=n_{\text{макс.}}+\frac{1}{2}|K+M|+\frac{1}{2}|K-M|, \tag{3.21}$$

а $n_{\text{макс.}}$ — наибольшая величина n в равенстве (3.18), для которой a_n не равно нулю.

Для нормировки ψ и получения матричных элементов с такими же знаками и «фазой», как у Кондона и Шортли [64], первый член α_0 выражения для $F(x)$ [см. (3.18)] должен иметь вид (ср. с работой Гюнтер-Мора, Таунса и Ван-Флека [1048])

$$e^{(i\pi/2)|K-M|}\times$$

$$\times\left[\frac{(2J+1)\left(J+\frac{1}{2}|K+M|+\frac{1}{2}|K-M|\right)!\left(J-\frac{1}{2}|K+M|+\frac{1}{2}|K-M|\right)^{1/2}}{8\pi^2\left(J-\frac{1}{2}|K+M|+\frac{1}{2}|K-M|\right)!\,|K-M|!\left(J+\frac{1}{2}|K+M|-\frac{1}{2}|K-M|\right)^{1/2}}\right]^{1/2} \tag{3.22}$$

Это выражение может рассматриваться как нормирующий и фазовый множитель для ψ.

Из (3.21) следует, что J должно быть положительным числом, равным или бóльшим $|K|$ или $|M|$, так что

$$\begin{aligned} J&=0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\\ K&=0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots,\ \pm J,\\ M&=0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots,\ \pm J. \end{aligned} \tag{3.23}$$

Как и следовало ожидать, $J(J+1)h^2/4\pi^2$ можно приравнять квадрату полного момента количества движения; $Kh/2\pi$ — проекция этого момента на молекулярную ось, а $Mh/2\pi$ — проекция на полярную ось, фиксированную в пространстве. Нетрудно убедиться, что значение энергии, определенное из (3.20), совпадает со значением, следующим из уравнения (3.5), которое было получено полуклассическим методом.

§ 3. СИММЕТРИЯ И ИНВЕРСИЯ

Если произвести определенного типа повороты координат или преобразования симметрии, то при этом энергия вращающейся молекулы остается неизменной; поэтому волновая функция, описывающая молекулу, по-видимому, также останется неизменной. Волновое уравнение можно записать в виде

$$\hat{H}\psi=W\psi, \tag{3.24}$$

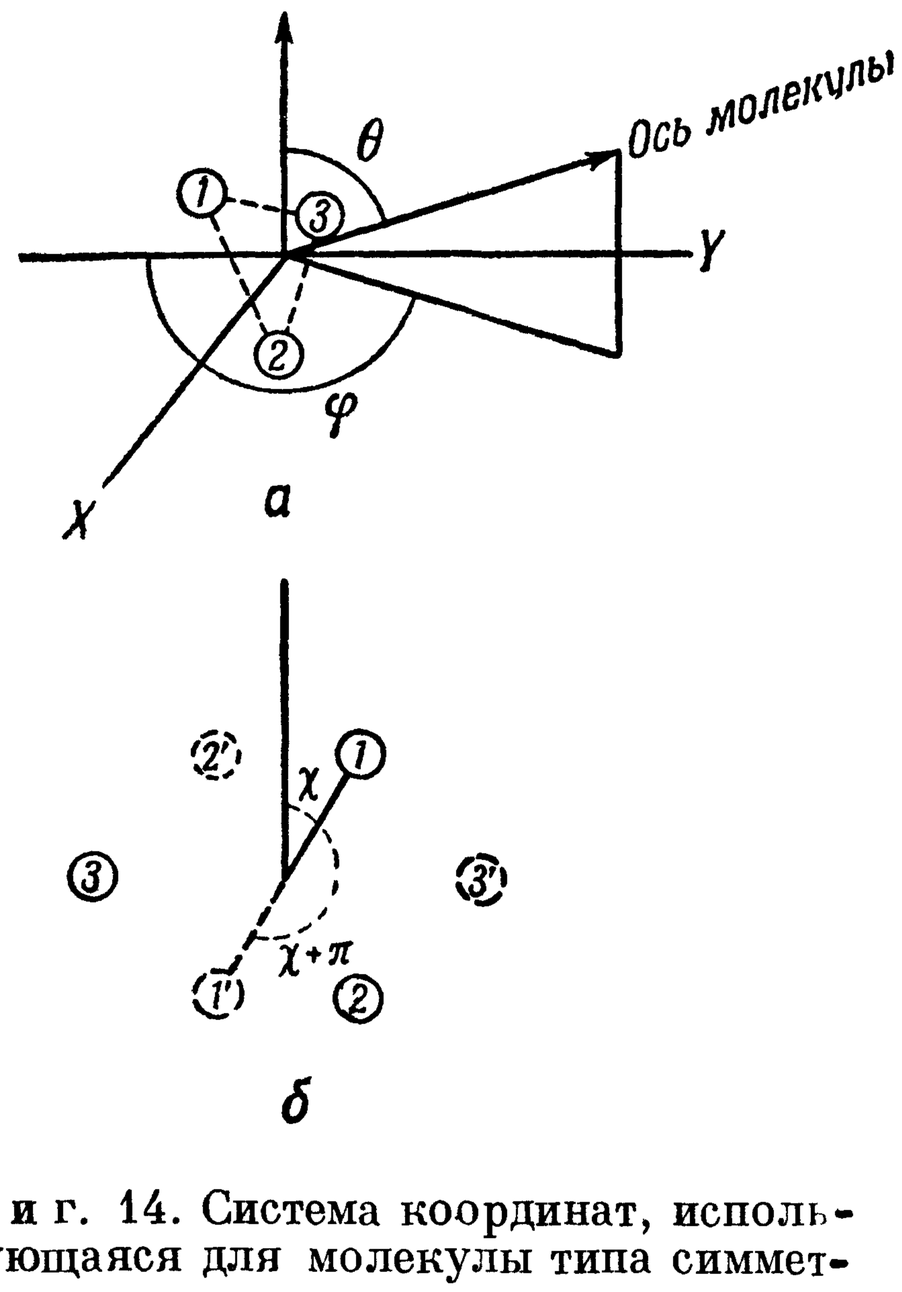
где $\hat{H}$ — оператор Гамильтона для энергии, который в случае симметричного волчка имеет вид (3.12), если в качестве координат использованы эйлеровы углы. Если же использовать декартовы координаты, то легко видеть, что при инверсии системы координат относительно начала, т. е. при замене x на $-x$, y на $-y$ и z на $-z$, оператор $\hat{H}$ остается неизменным. Это следует из того, что члены $\hat{H}$ не содержат нечетных степеней координат, а являются членами вида $\partial^2/\partial x^2$, $x(\partial/\partial y)$ и т. д.

Если в уравнении (3.24) произвести замену $x \to -x'$, $y \to -y'$ и $z \to -z'$, то $\hat{H}$ останется неизменным, а новая функция ψ' должна быть решением уравнения (3.24) для того же значения энергии W. Если эта энергия не соответствует вырожденному уровню [для которого имеются различные решения уравнения (3.24)], то новая функция ψ' должна совпадать со старой ψ или отличаться от нее лишь постоянным множителем. Обозначим этот множитель через c. Если теперь произвести аналогичное преобразование $x' \to -x''$, $y' \to -y''$, $z' \to -z''$, то новая функция ψ'' будет равна $\psi'' = c\psi' = c^2\psi$ и в то же время она должна совпадать со старой функцией ψ, ибо проведенное преобразование обратно исходному. Следовательно, $c^2 = 1$, или $c = \pm 1$. Если $c = +1$, то функция ψ не меняется при инверсии и поэтому называется симметричной по отношению к этой операции, а соответствующий уровень энергии обозначается как четный $(+)$. Если $c = -1$, то функция ψ меняет знак при инверсии и называется антисимметричной, а соответствующий уровень обозначается как нечетный $(-)$. Мы так подробно рассмотрели свойства симметрии волновых функций при инверсии, потому что последняя связана с матричными элементами дипольного момента, которые определяют интенсивности переходов. Эти матричные элементы имеют вид

$$\int \psi_1 x \psi_2 \, d\tau, \quad \int \psi_1 y \psi_2 \, d\tau \quad \text{и} \quad \int \psi_1 z \psi_2 \, d\tau, \tag{3.25}$$

где ψ_1 и ψ_2 — волновые функции двух состояний, между которыми осуществляется переход, а $d\tau$ — элемент объема.

Интегралы берутся по всем значениям координат. Каждый интеграл можно представить в виде суммы двух интегралов, один из которых берется по всем положительным значениям x, y, z, а другой — по всем отрицательным значениям. Второй интеграл получается из первого преобразованием $x \to -x'$, $y \to -y'$ и $z \to -z'$. Абсолютная величина интеграла при этом преобразовании, естественно, не изменится, но если ψ_1 и ψ_2 имеют различную симметрию, то знак интеграла изменится. Если ψ_1 и ψ_2 имеют одинаковую симметрию, то первоначальный интеграл равен нулю, так как он равен сумме двух одинаковых по величине и противоположных по знаку интегралов.



Фиг. 14. Система координат, использующаяся для молекулы типа симметричного волчка.

а — указаны положительное направление оси молекулы симметричного волчка (например, BF_3) и полярные углы θ и φ. Три одинаковых ядра пронумерованы цифрами 1, 2, 3; *б* — вид на молекулу типа симметричного волчка по направлению молекулярной оси. Указан угол χ, который соответствует вращению вокруг оси молекулы. Вертикальная линия является «линией узлов». Кружки, нанесенные сплошной линией, обозначают положение ядер перед инверсией координат, а кружки, нанесенные пунктирной линией, — положение ядер после такой инверсии.

Отсюда вытекают правила отбора

$$+ \longleftrightarrow - \qquad + - | \rightarrow + \qquad - - | \rightarrow -$$

Для двухатомной молекулы, в случае которой матричные элементы равны нулю для всех переходов, кроме $J \pm 1 \leftarrow J$ (стр. 31), эти правила отбора должны безусловно соблюдаться, что и обнаруживается в действительности. Исследуем симметрию волновых функций молекул типа симметричного волчка, но, прежде чем приступить к этому, остановимся подробнее на вопросе о выборе системы координат для симметричного волчка.

Рассмотрим плоский симметричный волчок, например, типа молекулы BF_3, у которой три атома одинаковы, а четвертый атом расположен на равных расстояниях от первых трех. Ориентация этой молекулы может быть определена относительно оси, проходящей через центр масс перпендикулярно плоскости молекулы. Чтобы определить положительное направление этой оси, нужно пронумеровать три одинаковых атома (атомы фтора) числами 1, 2, 3. После этого за положительное направление принимается направление движения правого винта, вращающегося в последовательности 1, 2, 3. Вышеизложенное иллюстрируется фиг. 14, *а*, где положительным является направление, перпендикулярное к чертежу и идущее за чертеж. Углы θ и φ — обычные полярные углы между осью молекулы и фиксированной полярной осью (z), а угол χ на фиг. 14, *б* является углом вращения вокруг оси молекулы. Если координаты всех атомов в молекуле претерпевают инверсию (фиг. 14, *б*), то положительное направление оси молекулы остается тем же и углы θ и φ не меняются. В то же время угол χ переходит в угол $\chi + \pi$.

Вращательные волновые функции симметричного волчка, полученные из (3.12а), имеют вид

$$\psi_{JKM} = e^{iM\varphi} e^{iK\chi} \Theta_{JKM}(\theta), \tag{3.26}$$

так что, когда координаты претерпевают инверсию, новая волновая функция оказывается равной

$$\psi = \psi e^{iK\pi} = (-1)^K \psi. \tag{3.27}$$

Следовательно, вращательные волновые функции будут четными (+) или нечетными (—) по отношению к инверсии, в зависимости от того, является ли K четным или нечетным.

Кроме вращательной части волновой функции, необходимо учитывать также ее электронную, колебательную и спиновую части. Полная волновая функция может быть записана как произведение четырех множителей:

$$\psi_{\text{полн.}} = \psi_e \psi_v \psi_R \psi_I, \tag{3.28}$$

где ψ_e, ψ_v, ψ_R и ψ_I — волновые функции, которые представляют части полной волновой функции, зависящие соответственно от электронных, колебательных, вращательных и спиновых координат. Поведение $\psi_{\text{полн.}}$ по отношению к какому-либо преобразованию симметрии зависит от поведения каждой из этих четырех частей. Электронная волновая функция в основном состоянии симметрична почти для всех многоатомных молекул, так что ее можно не рассматривать при исследовании симметрии функции $\psi_{\text{полн.}}$. Спиновая волновая функция ψ_I может быть и симметричной и антисимметричной, но этот вопрос мы рассмотрим позже.

Колебательная волновая функция всегда симметрична для молекул, находящихся в основном колебательном состоянии, так что в этом случае симметрия $\psi_{\text{полн.}}$ зависит только от ψ_R (если пренебречь ψ_I). Рассмотрим возбужденное колебательное состояние, в котором центральный атом бора (для симметричного волчка, изображенного на фиг. 14) движется перпендикулярно плоскости трех атомов фтора. Координату этого движения

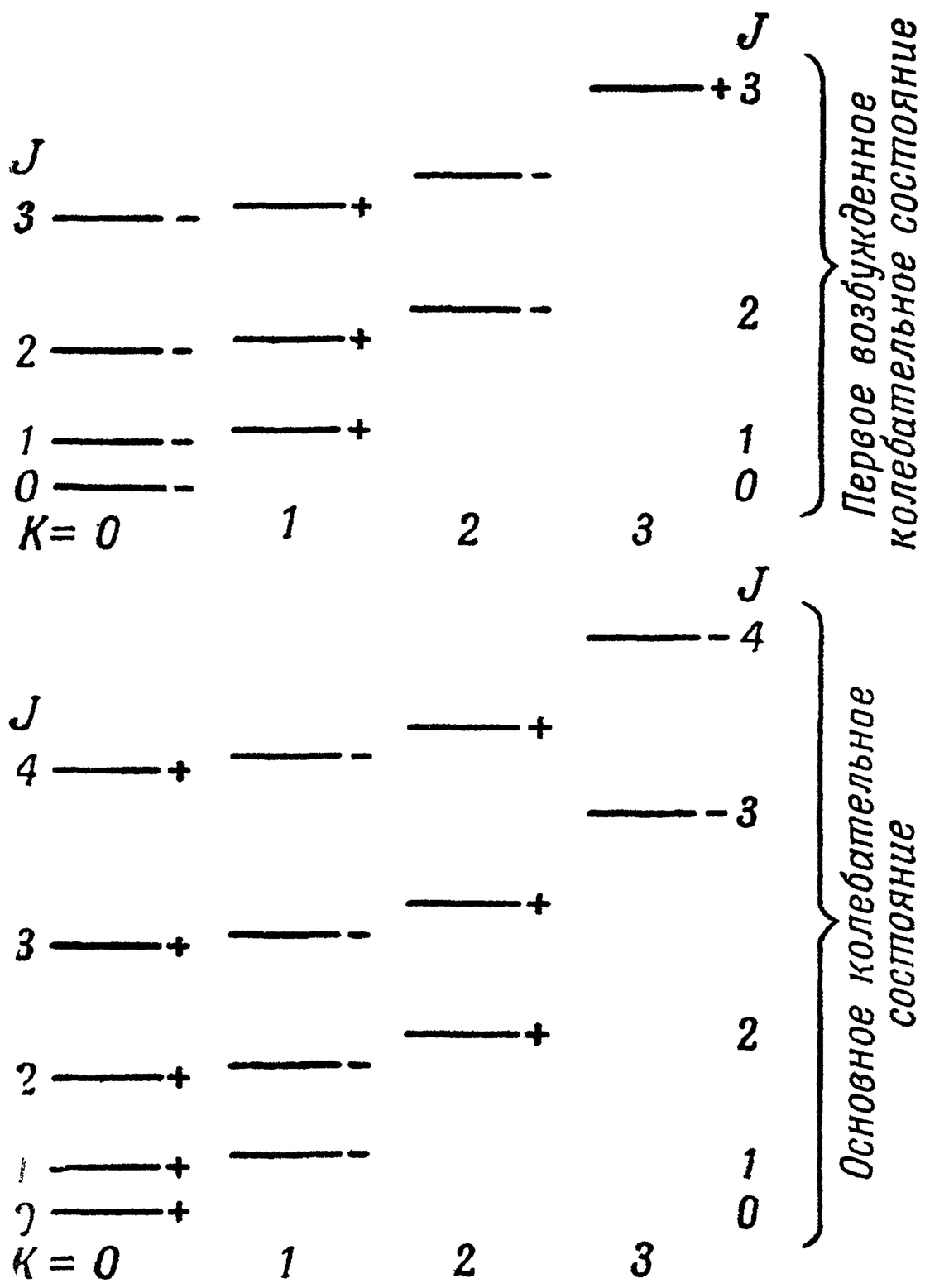
обозначим через h. Величина h характеризует отклонение атома бора от центра масс и принимается положительной при движении атома бора в положительном направлении оси молекулы и отрицательной при движении его в противоположном направлении. Волновая функция для гармонического колебания этого типа (Паулинг и Вильсон [70], стр. 74) равна

$$\psi_v(h) = c_1 e^{-c_2^2 h^2/2} H_v(c_2 h), \tag{3.29}$$

где c_1 и c_2 — постоянные, а H_v — полином Эрмита порядка n. Наинизший уровень энергии соответствует $v = 0$, а бóльшие значения $v = 1, 2, \ldots$ соответствуют бóльшим энергиям. Выражение для H_v содержит только четные или нечетные степени h в зависимости от того, четно или нечетно v. Так как при инверсии h переходит в $-h'$, то новая колебательная волновая функция будет иметь вид

$$\psi_v' = (-1)^v \psi_v. \tag{3.30}$$

Вращательно-колебательные волновые функции и их симметрия по отношению к инверсии для основного и первого возбужденного колебательного состояний иллюстрируются фиг. 15.



Фиг 15. Уровни симметричного волчка и их симметрия по отношению к инверсии.

Колебания являются колебаниями невырожденного типа, при которых атом, находящийся на оси молекулы, движется вдоль этой оси

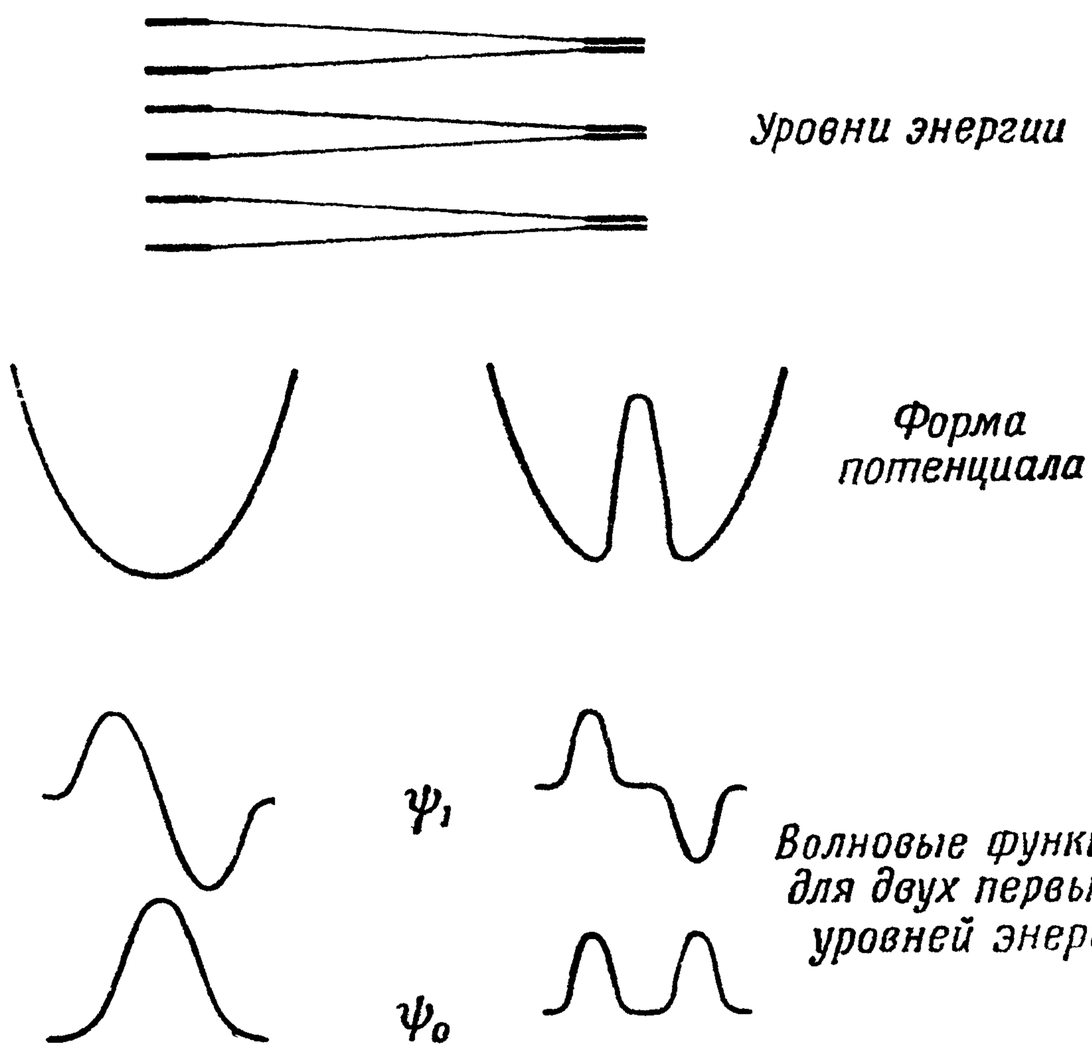
Известно много молекул типа симметричных волчков, как, например, CH_3Cl и NH_3, которые хотя и не являются плоскими молекулами, тем не менее имеют ту же симметрию по отношению к инверсии, что и BF_3. Молекула NH_3 может рассматриваться как плоская, но с потенциальной функцией, настолько сильно отличающейся от гармонической, что в результате колебаний атом азота бóльшую часть времени находится на некотором расстоянии от плоскости трех атомов водорода Уровни энергии частицы, двигающейся в параболической потенциальной яме, расположены на равных расстояниях друг от друга, как это изображено на фиг. 16 Если в центре потенциальной ямы имеется плавный потенциальный барьер, то уровни энергии сближаются попарно, как это показано на фиг. 16. При очень высоком потенциальном барьере частица опять имеет эквидистантные уровни энергии, причем часть из них соответствует движению частицы по одну сторону барьера, а часть—по другую. Однако даже при очень высоком барьере в силу квантовомеханического «туннельного эффекта» частицы в своем колебательном движении будут проходить через барьер. (Это явление более подробно рассмотрено при обсуждении спектра аммиака в гл. 12.) Наличие барьера в центральной части потенциальной ямы изменяет волновые функции, как это показано на фиг. 16, но не нарушает их симметрии. Для молекулы BF_3 потенциальный барьер отсутствует. Минимуму потенциальной энергии соответствует положение атома бора в плоскости, образованной тремя атомами фтора, и уровни энергии имеют вид, изображенный на

фиг. 16 слева. Молекула NH_3, напротив, является пирамидальной. Минимум потенциальной энергии соответствует расположению атома азота с какой-либо одной стороны от плоскости, образованной атомами водорода, и уровни энергии имеют вид, изображенный на фиг. 16 справа. Для NH_3 потенциальный барьер имеет среднюю высоту и два низших колебательных уровня разделены как раз таким интервалом, что переход между ними попадает в сверхвысокочастотный диапазон. В случае молекул NF_3, CH_3Cl и почти для всех других неплоских молекул потенциальный барьер так высок, что низшие колебательные уровни почти совпадают и разность между ними соответствует настолько низким частотам, что период соответствующего колебания обычно составляет несколько лет.

Для неплоского симметричного волчка переход между этими двумя низшими уровнями называется инверсией; в классическом приближении этому переходу соответствует «выворачивание» молекулы наизнанку. Однако это не то же самое, что инверсия молекулы по отношению к центру масс. Пусть положения атома азота справа и слева от плоскости расположения атомов водорода в NH_3 описываются волновыми функциями ψ_0 и ψ_1 (см. фиг. 16). Энергия для состояния ψ_0 равна W_0, и ψ_0 изменяется со временем как $\psi_0 e^{2\pi i W_0 t/h}$; аналогично функция ψ_1 изменяется как $\psi_1 e^{2\pi i (W_0+\Delta) t/h}$, где Δ — энергия, разделяющая два низших уровня. Если в момент $t=0$ атом азота находится с отрицательной стороны по отношению к плоскости расположения атомов водорода, то волновая функция системы может быть записана в виде

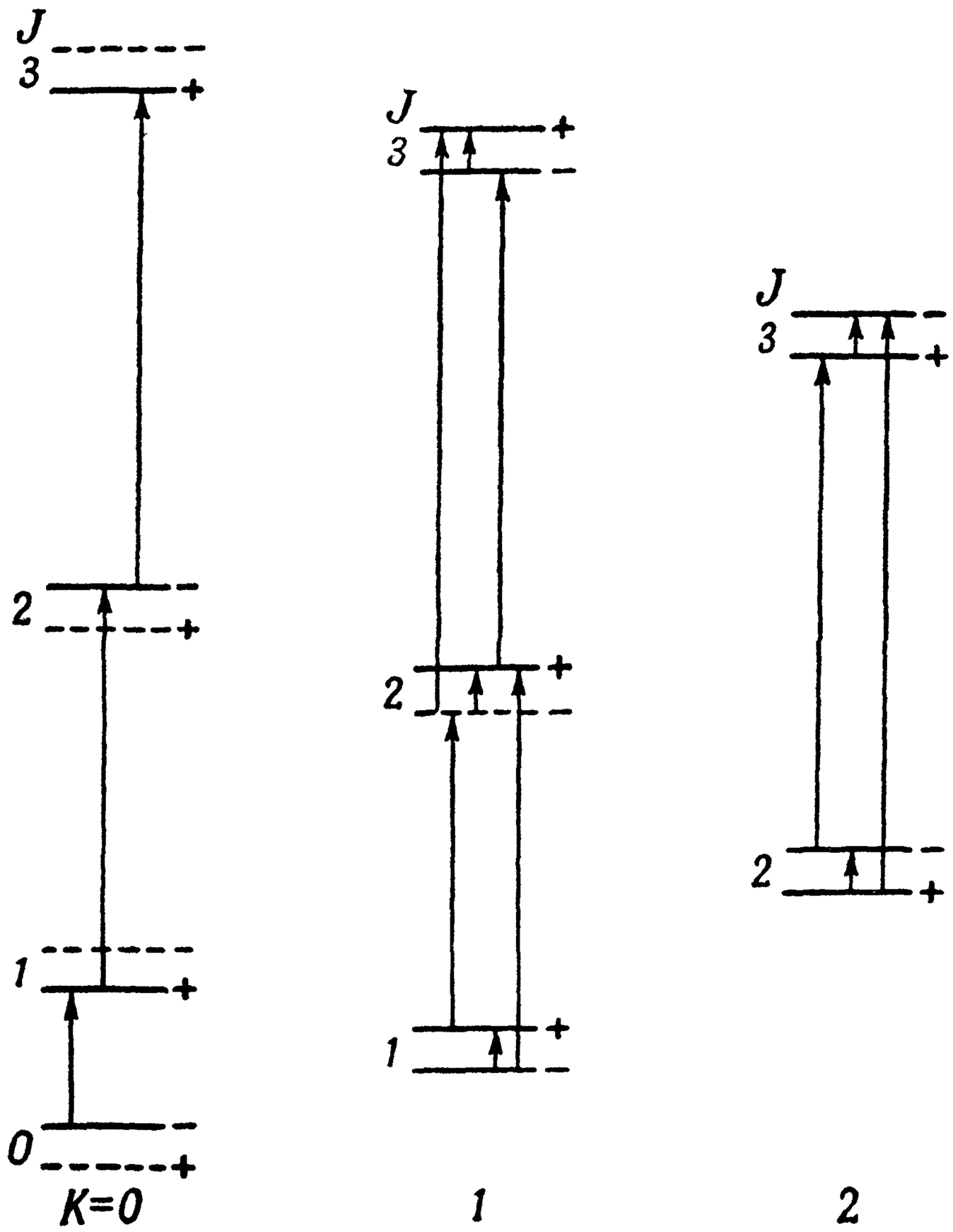
$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_0 + \psi_1 e^{2\pi i \Delta t/h}) e^{2\pi i W_0 t/h}. \qquad (3.31)$$

Для момента $t=0$ получаем $(\psi_0+\psi_1)/\sqrt{2}$, а для момента $h/2\Delta$ имеем $(\psi_0-\psi_1)/\sqrt{2}$, что соответствует расположению атома азота с положительной стороны. Следовательно, молекула NH_3 «выворачивается» с частотой (для полного цикла), равной $\nu=\Delta/h$, т. е. около $2{,}4\cdot10^{10}$ *сек*$^{-1}$. В молекуле CH_3Cl атом хлора находится все время с одной определенной стороны и инверсия может происходить лишь чрезвычайно медленно.

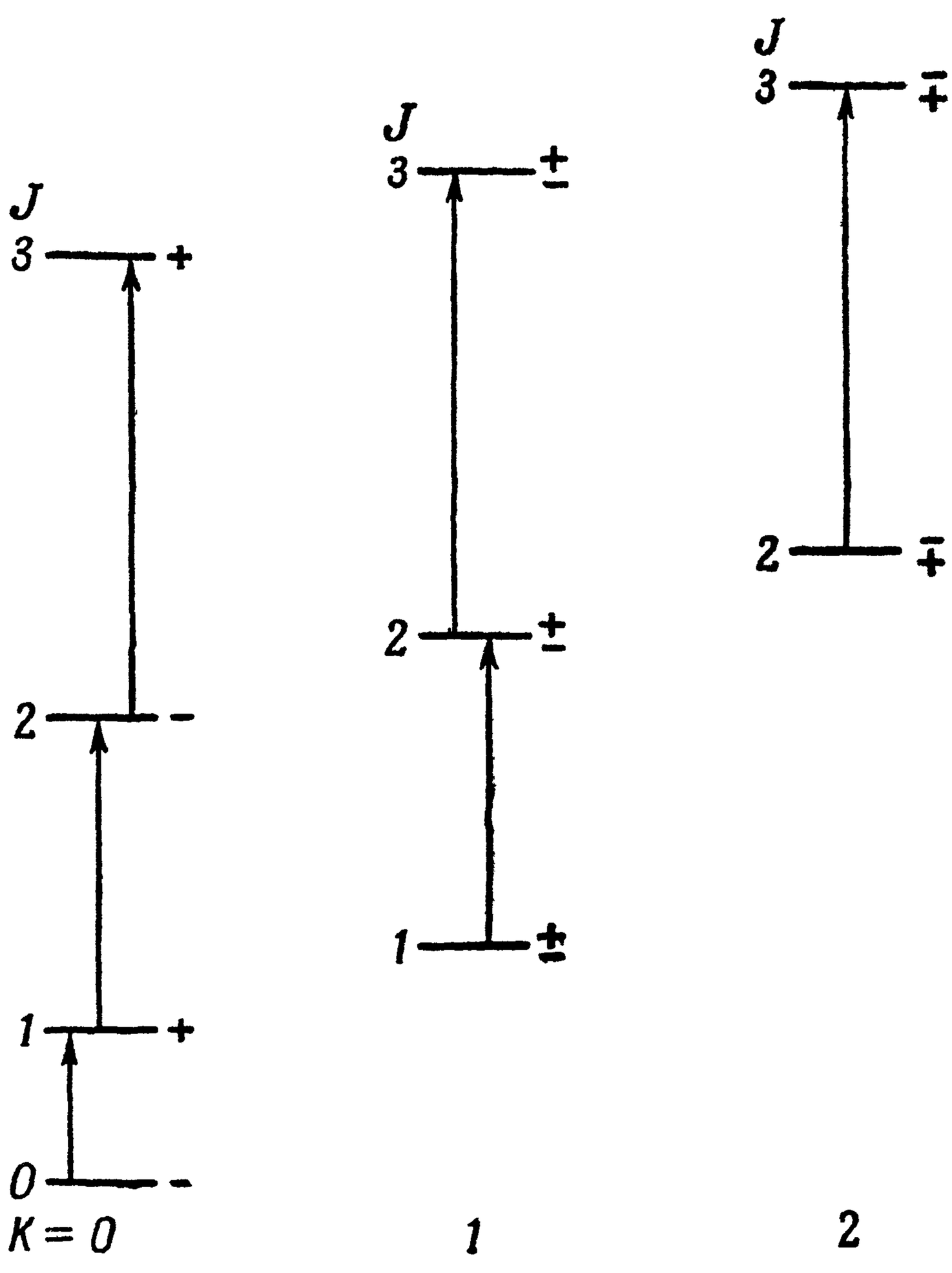


Фиг. 16. Схема, иллюстрирующая колебания при наличии потенциального барьера.

Симметрия и расположение вращательных и инверсионных уровней для молекулы NH_3 иллюстрируются фиг. 17. Там же показаны переходы, которые возможны, согласно правилам $+ \longleftrightarrow -$, $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta K = 0$. Аналогичная картина для молекулы CH_3Cl изображена на фиг. 18. В этом случае инверсионные уровни так близки друг к другу, что не могут быть разрешены, и правило $+ \longleftrightarrow -$ несущественно, так как положительные и отрицательные уровни попарно сливаются. На фиг. 17 уровни, для которых $K=0$, отмечены пунктирными линиями. Вследствие некоторых свойств спиновой волновой функции,



Ф и г. 17. Уровни энергии и возможные переходы для вращательно-инверсионного спектра NH_3. Пунктирные уровни для $K=0$ запрещены в силу принципа Паули.



Ф и г. 18. Уровни энергии и возможные переходы во вращательно-инверсионном спектре CH_3Cl. В этом случае частота инверсии пренебрежимо мала.

которые будут обсуждаться в дальнейшем, этих уровней в действительности не существует.

Для аммиака NH_3 расщепление каждого уровня вследствие инверсии вызывает удвоение вращательных линий, причем расстояние между компонентами дублета равно удвоенной частоте инверсии. Вращательный спектр аммиака лежит в инфракрасной области. Кроме того, переходы между инверсионными уровнями с $\Delta J = 0$ и $\Delta K = 0$ дают линии в сверхвысокочастотном диапазоне с длиной волны около 1 *см*. В случае молекулы CH_3Cl чисто вращательный спектр наблюдается в сверхвысокочастотном диапазоне, и, хотя каждая вращательная линия расщеплена, причем расстояние между компонентами равно удвоенной частоте инверсии, все же это расщепление так мало, что даже при высоком разрешении радиоспектроскопии оно не может наблюдаться.

§ 4. ВЛИЯНИЕ ЯДЕРНОГО СПИНА И СТАТИСТИКИ

Кроме инверсии относительно центра масс, можно также рассмотреть другие виды преобразования симметрии. Для симметричного волчка с осью третьего порядка, как, например, для NH_3 и BF_3, поворот молекулы на угол 120° вокруг оси симметрии фактически оставляет молекулу неизменной; рассуждая так же, как и при инверсии, можно убедиться, что в случае невырожденных состояний такой поворот либо оставит волновую функцию прежней, либо изменит только ее знак. Перемена местами двух ядер водорода в NH_3 или двух ядер фтора в BF_3 является другим возможным преобразованием симметрии, которое влияет на волновые функции так же, как и в предыдущем случае.

Аналогичные соображения относительно свойств симметрии справедливы при перемене местами двух одинаковых частиц в любой системе. Экспериментально было найдено, что H^1, F^{19} и некоторые другие ядра с нечетным массовым числом всегда соответствуют антисимметричной волновой функции. Принято говорить, что эти ядра подчиняются статистике Ферми — Дирака. Ядра с четным массовым числом соответствуют симметричным волновым функциям, и о них говорят, что они подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна. Таким образом, любая волновая функция для NH_3 должна менять знак при перемене местами двух ядер водорода.

Рассмотрим теперь поворот молекулы NH_3 на угол 120° вокруг оси симметрии. Такой поворот эквивалентен перемене местами двух пар ядер водорода; например, сначала меняются местами ядра 1 и 2, а затем 2 и 3. Так как здесь мы сталкиваемся с двумя заменами, то при повороте на 120° волновая функция должна остаться неизменной, какой бы статистике ни подчинялись ядра водорода. Единственным эйлеровым углом, который меняется при таком повороте, является угол χ, входящий в волновую функцию через член $e^{iK\chi}$ или $e^{-iK\chi}$. Следовательно, после поворота на 120°, или на $2\pi/3$, имеем

$$\psi' = \psi e^{\pm(2\pi/3)Ki}. \tag{3.32}$$

Если K кратно 3, то экспонента в (3.32) равна 1, $\psi' = \psi$ и волновая функция симметрична. Если K не кратно 3, то нельзя сказать, симметрична ли функция ψ или антисимметрична. Это свидетельствует о том, что состояние вырождено; последнее действительно имеет место, так как одинаковая энергия соответствует как $+K$, так и $-K$. Чтобы волновая функция имела правильную симметрию при K, не кратном 3, необходимо учесть спиновую функцию ψ_I, для чего необходимо при перестановке ядер изменять не только их пространственные координаты, но и спиновые.

Прежде чем исследовать спиновую волновую функцию, рассмотрим преобразование симметрии, заключающееся в перемене местами только двух ядер, например 2 и 3. Перестановка этих двух ядер изменяет положительное направление оси молекулы, ибо изменяется относительный порядок ядер. При этом координаты преобразуются следующим образом:

$$\begin{aligned} \theta' &\longrightarrow \pi - \theta, \quad \varphi' \longrightarrow \varphi + \pi, \\ \chi' &\longrightarrow \pi - \chi, \quad h' \longrightarrow -h. \end{aligned} \tag{3.33}$$

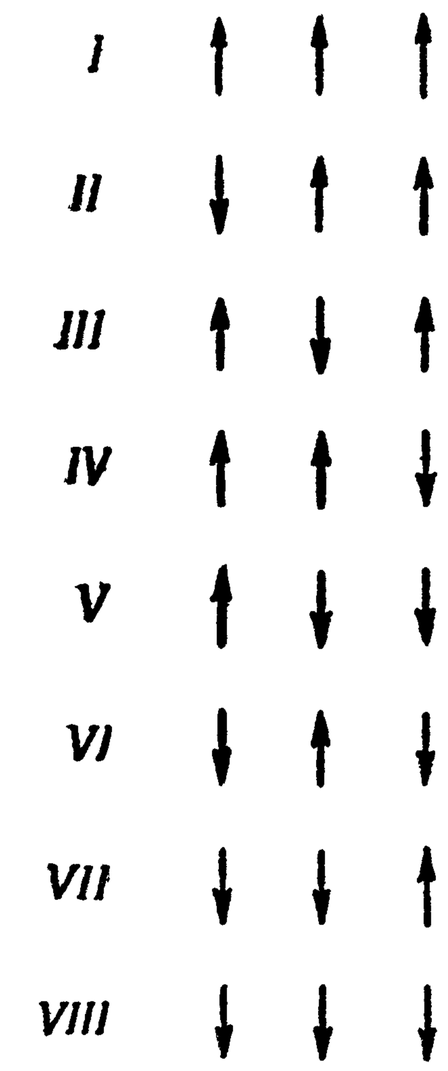
Детальное исследование волновой функции (3.12а) показывает, что при преобразовании $\theta \longrightarrow \theta' - \pi$, $\chi \longrightarrow \pi - \chi'$ и $\varphi \longrightarrow \varphi' - \pi$ она переходит в следующую:

$$\psi'_{JKM} \longrightarrow (-1)^J \psi_{J,-K,M}. \tag{3.34}$$

При указанной выше замене переменных волновая функция вырождена и не имеет определенной симметрии. Она может быть приведена к симметричной или антисимметричной форме путем введения функций в форме $\psi_{JKM} + \psi_{J,-K,M}$ или $\psi_{JKM} - \psi_{J,-K,M}$. При перемене местами ядер 2 и 3 χ преобразуется в $\pi - \chi$. Если же провести взаимную замену ядер 1 и 3, то координаты преобразуются следующим образом:

$$\begin{aligned} \theta' &\longrightarrow \pi - \theta, \qquad \varphi' \longrightarrow \varphi + \pi, \\ \chi' &\longrightarrow \pi - \chi + \frac{2\pi}{3}, \quad h' \longrightarrow -h. \end{aligned} \tag{3.35}$$

При такой замене переменных введенная нами новая симметризованная форма $e^{iK\chi} \pm e^{-iK\chi}$ уже не будет иметь определенной симметрии, если K не кратно 3. Для получения величины $\psi_{\text{полн.}}$, обладающей правильными свойствами симметрии при всех возможных перестановках ядер, необходимо введение спиновой волновой функции.



Фиг. 19. Восемь возможных спиновых состояний для трех ядер со спином ½.

Спиновые волновые функции. Спиновая волновая функция ядра вводится для того, чтобы характеризовать значение проекции спина на какое-либо определенное направление в пространстве. Для ядра водорода эта проекция может иметь только два значения: $+{}^1/_2$ или $-{}^1/_2$. Значение $+{}^1/_2$ графически будет обозначаться вектором, направленным вверх, а значение $-{}^1/_2$ вектором, направленным вниз. Схема на фиг. 19 иллюстрирует все возможные спиновые функции, которые полностью определяют ориентацию спинов трех ядер водорода в пространстве.

Спиновые волновые функции I и VIII (см. фиг. 19) полностью симметричны по отношению к перестановке любых двух ядер, так как они при любой перестановке ядер не меняются. Спиновая функция II симметрична по отношению к замене ядер 2 и 3, но преобразуется в III при перемене местами ядер 1 и 2 и в IV при перемене ядер 1 и 3. Все спиновые функции, кроме I и VIII, принадлежат к этому же типу, и поэтому они вырождены. Функции, обладающие определенной симметрией по отношению к перемене мест каких-либо двух ядер, могут быть получены комбинированием функций с различными значениями спина и угла χ. Полученные функции автоматически обладают определенной симметрией при повороте на 120°, который соответствует последовательной перемене местами двух пар ядер. Если K не кратно 3, то эти функции равны

$$\psi_{JKM}(\mathrm{II}+e^{2\pi Ki/3}\,\mathrm{III}+e^{4\pi Ki/3}\,\mathrm{IV})\pm\psi_{J,-K,M}(\mathrm{II}+e^{-2\pi Ki/3}\,\mathrm{III}+e^{-4\pi Ki/3}\,\mathrm{IV}),$$

$$\psi_{JKM}(\mathrm{V}+e^{2\pi Ki/3}\,\mathrm{VI}+e^{4\pi Ki/3}\,\mathrm{VII})\pm\psi_{J,-K,M}(\mathrm{V}+e^{-2\pi Ki/3}\,\mathrm{VI}+e^{-4\pi Ki/3}\,\mathrm{VII}). \tag{3.36}$$

Если K кратно 3, то эти функции имеют вид

$$\begin{aligned}&(\psi_{JKM}\pm\psi_{J,-K,M})(\mathrm{II}+\mathrm{III}+\mathrm{IV}),\\&(\psi_{JKM}\pm\psi_{J,-K,M})(\mathrm{V}+\mathrm{VI}+\mathrm{VII}),\end{aligned} \tag{3.37}$$

причем две функции имеют правильную симметрию

$$\begin{aligned}&(\psi_{JKM}\pm\psi_{J,-K,M})\,\mathrm{I},\\&(\psi_{JKM}\pm\psi_{J,-K,M})\,\mathrm{VIII}.\end{aligned} \tag{3.38}$$

Во всех этих выражениях при четном J знак плюс соответствует функции, симметричной по отношению к перемене местами двух одинаковых ядер, а знак минус — антисимметричной функции [ср. (3.34)]. Если J нечетно, то симметрия получается обратной.

Не все функции (3.36) — (3.38) являются разрешенными для данного вращательно-инверсионного состояния. В наинизшем инверсионном состоянии колебательная (инверсионная) часть волновой функции не меняет знака при преобразованиях типа (3.33) или (3.35), которые меняют знак h. Если $J+K$ четно, то часть волновой функции, зависящая от h, θ, φ, симметрична по отношению к перестановке местами двух ядер [ср. (3.34)]. В этих случаях, чтобы полная волновая функция меняла знак при обмене двух ядер, из выражений (3.36) или (3.37) и (3.38) следует выбрать антисимметричные функции; другими словами, если J нечетно, то в этих выражениях выбирается знак минус, а если J четно, то необходим знак плюс. В высшем инверсионном состоянии колебательная часть волновой функции антисимметрична по отношению к перестановке местами двух ядер, и выбор знака в выражениях (3.36) или (3.37) и (3.38) должен быть обратным.

Если $K=0$, то при выборе знака минус функции вида (3.37) или (3.38) становятся равными 0 и, следовательно, соответствующая волновая функция отсутствует. Это объясняет исчезновение половины уровней при $K=0$, как это показано на фиг. 17. В низшем инверсионном состоянии при $K=0$ и $J=0$ в выражениях (3.37) и (3.38) должен быть выбран знак минус, но при этом волновые функции становятся равными нулю. В высшем инверсионном состоянии при $K=0$ и $J=0$ должен быть выбран знак плюс, и соответствующие волновые функции будут уже отличны от нуля. Когда же $K=0$, а J нечетно, то основной инверсионный уровень четен; именно он соответствует тому состоянию, в котором может находиться молекула.

Статистические веса. Очевидно, что, за исключением случая $K=0$, из выражений (3.37) и (3.38) для K, кратного 3, можно получить вдвое больше волновых функций, чем из выражения (3.36) для K, не кратного 3. Благодаря этому состояния с K, кратным 3, имеют двойной статистический вес и, следовательно, приблизительно двойную населенность по сравнению с состояниями, для которых K не кратно 3.

Предыдущие рассуждения относились к случаю трех одинаковых ядер со спином $^1/_2$, охватывающему большинство встречающихся случаев.

Таблица 15

Статистические веса, связанные с наличием ядерного спина для вращательных уровней молекулы типа симметричного волчка с тремя одинаковыми ядрами, имеющими спин I[1])

	Статистические веса	Ядерный спин I			
		0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$
K кратно 3, но не равно 0	$\frac{1}{3}(2I+1)(4I^2+4I+3)$				
K не кратно 3	$\frac{1}{3}(2I+1)(4I^2+4I)$				
Отношение статистических весов	$\frac{4I^2+4I+3}{4I^2+4I}$	∞	$\frac{2}{1}$	$\frac{11}{8}$	$\frac{6}{5}$
$K=0$, J четно, низший инверсионный уровень, или J нечетно, высший инверсионный уровень, статистика Ферми — Дирака	$\frac{1}{3}(2I+1)(2I-1)I$				
$K=0$, J нечетно, низший инверсионный уровень, или J четно, высший инверсионный уровень, статистика Ферми — Дирака	$\frac{1}{3}(2I+1)(2I+3)(I+1)$				
Отношение для статистики Ферми — Дирака	$\frac{(2I-1)I}{(2I+3)(I+1)}$		0		$\frac{1}{5}$
Отношение для статистики Бозе — Эйнштейна	$\frac{(2I+3)(I+1)}{(2I-1)I}$	∞		$\frac{10}{1}$	

[1]) Приведенные ниже веса относятся к молекулам, находящимся в невырожденном колебательном состоянии. Для вырожденных колебательных состояний K должно быть заменено на $K-l$.

В табл. 15 приведены статистические веса для трех одинаковых атомов со спином I (Деннисон [31], Плачек и Теллер [49]). Независимо от типа статистики уровни, для которых K кратно 3, имеют всегда больший статистический вес, и, как было показано выше, при спине, равном $^1/_2$, отношение веса этих уровней к весу уровней с другим K равно 2 : 1.

Если $K=0$, то, как мы видели выше, инверсионные уровни, изображенные на схеме (см. фиг. 17), исчезают поочередно, начиная с низшего инверсионного уровня для $J=0$. Если спин I одинаковых ядер равен 0, то вместо статистики Ферми — Дирака должна применяться статистика Бозе — Эйнштейна и для $K=0$ расположение запрещенных и разрешенных уровней на фиг. 17 становится обратным. Если спин больше $^1/_2$, то ни один из уровней с $K=0$ не будет запрещен; их статистические веса для случая статистики Ферми — Дирака приведены в табл. 15. Для статистики Бозе — Эйнштейна значения статистических весов чередующихся уровней будут обратными.

Для молекул типа симметричного волчка с четырьмя одинаковыми ядрами, равноудаленными от оси, будут следующие статистические веса (Плачек и Теллер [49]):

Для $K \neq 0$:

$$(I+1)(2I+1)(2I^2+I+1)$$

для K, кратного 4 в случае статистики Бозе — Эйнштейна, или для K, четного, но не кратного 4 в случае статистики Ферми — Дирака;

$$I(2I+1)(2I^2+3I+2)$$

для K, кратного 4 при статистике Ферми — Дирака, или для K, четного, но не кратного 4 при статистике Бозе — Эйнштейна;

$$I(I+1)(2I+1)^2$$

для K нечетного.

Для $K=0$:

$$\frac{1}{2}(I+1)(2I+1)(2I^2+3I+2)$$

для четного J в случае статистики Бозе — Эйнштейна;

$$\frac{1}{2}I(I+1)(2I-1)(2I+1)$$

для нечетного J в случае статистики Бозе—Эйнштейна;

$$\frac{1}{2}I(2I+1)(2I^2+I+1)$$

для четного J в случае статистики Ферми — Дирака;

$$\frac{1}{2}I(I+1)(2I+1)(2I+3)$$

для нечетного J в случае статистики Ферми — Дирака.

В этом случае инверсионные уровни считаются совпадающими, а статистический вес уровня с $K=0$ приписывается сумме обоих инверсионных уровней.

Все вышеприведенные рассуждения относятся только к молекулам, находящимся в невырожденном колебательном состоянии. Если же возбуждены вырожденные колебательные состояния, то вводится новый момент количества движения l (ср. с l-удвоением в гл. 2 и ниже). В этом случае статистические веса остаются без изменения, но K заменяется на $K-l$ (Джаван и Энгельбрехт [1063]). Следовательно, для молекулы с осью третьего порядка уровни с $K-l$, кратными 3, имеют больший статистический вес, чем другие уровни.

Учет ядерного спина весьма существен для многих типов молекул. Некоторые из них рассмотрены Плачеком и Теллером [49], Вильсоном [72 ,99] и Минденом [792].

§ 5. ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ МОЛЕКУЛ ТИПА СИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

Интенсивности линий поглощения молекул типа симметричного волчка могут быть рассчитаны по основной формуле (1.49). Однако некоторые величины в этом выражении, как, например, матричный элемент μ и относительное число молекул, находящихся в данном состоянии f, должны быть уточнены для случая молекул типа симметричного волчка.

Правила отбора для дипольного излучения неплоского симметричного волчка (предполагается, что дипольный момент направлен вдоль оси молекулы, так как рассматривается истинный, а не «случайный» симметричный волчок) имеют вид

$$\Delta J=0,\ \pm 1,\quad \Delta K=0,\qquad +\rightarrow - \ . \tag{3.39}$$

При применении последнего правила отбора, полученного из вышеизложенных соображений симметрии, необходимо уточнение расположения инверсионных уровней, участвующих в переходе, например при помощи схемы, изображенной на фиг. 17. Матричные элементы могут быть вычислены по формулам (1.59) — (1.61). Так как волновые функции симметричного волчка значительно сложнее волновых функций линейной молекулы,

то вычисление этих интегралов сопряжено с большими трудностями. Естественно, что матричные элементы имеют отличные от нуля значения только для переходов, разрешенных правилами отбора (3.39). Отличными от нуля матричными элементами будут следующие:

$J+1 \leftarrow J,\ K \leftarrow K$:

$$|\mu_{ij}|^2 = \mu^2 \frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)(2J+1)}, \tag{3.40}$$

$J \leftarrow J,\ K \leftarrow K$:

$$|\mu_{ij}|^2 = \frac{\mu^2 K^2}{J(J+1)}, \tag{3.41}$$

$J-1 \leftarrow J,\ K \leftarrow K$:

$$|\mu_{ij}|^2 = \mu^2 \frac{J^2 - K^2}{J(2J+1)}. \tag{3.42}$$

Это и есть те матричные элементы, которые должны быть подставлены в соотношение (1.49). Они представляют собой сумму (для всех возможных значений M) компонент $|R_x|^2$, $|R_y|^2$ и $|R_z|^2$ для определенной ориентации молекулы, зависящей от числа M, которое соответствует проекции J на ось z. Составляющие $|R_x|^2$, $|R_y|^2$ и $|R_z|^2$ и их зависимость от M приведены в табл. 20 (стр. 98),

Величина μ во всех этих уравнениях представляет собой обычный дипольный момент молекулы. Может возникнуть вопрос, каким образом симметричный волчок может обладать дипольным моментом, в то время как мы считали инверсию одним из типов колебаний, а пирамидальную молекулу рассматривали как колеблющуюся плоскую? Дипольный момент μ вводится без учета инверсии, в предположении, что симметричный волчок имеет нормальную пирамидальную конфигурацию. Таким образом, хотя молекула NH_3 претерпевает инверсию примерно $3 \cdot 10^{10}$ раз в 1 *сек*, μ является «постоянным» дипольным моментом и вычисляется в предположении, что атом азота находится с одной определенной стороны относительно плоскости расположения атомов водорода. Это тот самый дипольный момент аммиака, который обычно встречается в других физических и химических исследованиях. С точки зрения квантовой механики надо вычислить μ для состояния $(\psi_0 + \psi_1)/\sqrt{2}$, где ψ_0 и ψ_1 — волновые функции двух инверсионных уровней.

Для вычисления интенсивностей поглощения по равенству (1.49) необходимо знать относительное число молекул f, находящихся в данном начальном состоянии. Это число равно произведению относительного числа молекул (f_v), находящихся в данном колебательном состоянии, на относительное число молекул (f_{JK}), находящихся в определенном вращательном состоянии. Если пренебречь статистическим весом, связанным с наличием ядерного спина, то вероятность нахождения молекулы в состоянии J, K будет пропорциональна выражению

$$(2J+1)\, e^{-[BJ(J+1)+(C-B)K^2]h/kT}. \tag{3.43}$$

Здесь $2J+1$ — статистический вес, обусловленный различными возможными ориентациями J. Относительное число молекул, находящихся в данном вращательном состоянии, будет равно

$$f_{JK} = \frac{(2J+1)\, e^{-[BJ(J+1)+(C-B)K^2]h/kT}}{\sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^{J} (2J+1) e^{-[BJ(J+1)+(C-B)K^2]h/kT}}. \tag{3.44}$$

Здесь B и C даны в герцах, как и в (3.4). Если Bh и Ch малы по сравнению с kT, то сумма может быть заменена интегралом; после интегриро-

вания получим

$$f_{JK} = (2J+1)\, e^{-[BJ(J+1)+(C-B)K^2]h/kT} \sqrt{\frac{B^2Ch^3}{\pi (kT)^3}} . \qquad (3.45)$$

Отметим, что (3.45) относится к одному определенному значению K и непригодно при вырождении по K. Герцбергом ([145], стр. 506) была сделана более точная оценка этой суммы, но в нашем случае эта поправка не представляет большого интереса, так как ошибка, возникающая при замене суммы интегралом, очень невелика и, кроме того, выражение (3.44) непригодно при наличии статистического веса, связанного со спином одинаковых частиц, который для молекул типа симметричного волчка всегда необходимо учитывать.

Обычная молекула типа симметричного волчка обладает симметрией третьего порядка относительно оси, а расстояние между уровнями инверсии такой молекулы пренебрежимо мало. В этом случае, как видно из табл. 15, вырождение, вызванное спином и инверсионными уровнями (или спином и K-вырождением), для каждого значения J и K будет пропорционально [опуская постоянный множитель $(2I+1)/3$]:

$$S(I, K) = 2(4I^2 + 4I + 3) \qquad (3.46а)$$

для K, кратного 3, но не равного 0;

$$S(I, K) = (4I^2 + 4I + 3) \qquad (3.46б)$$

для $K = 0$;

$$S(I, K) = 2(4I^2 + 4I) \qquad (3.46в)$$

для K, не кратного 3. При учете вырождения соотношение (3.44) принимает вид

$$f_{JK} = \frac{S(I, K)(2J+1)\, e^{-[BJ(J+1)+(C-B)K^2]h/kT}}{\sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=0}^{J} S(I, K)(2J+1)\, e^{-[BJ(J+1)+(C-B)K^2]h/kT}} . \qquad (3.47)$$

Очевидно, что выражение (3.47) упрощено, так как в величине $S(I, K)$, учитывающей спин и инверсию, опущен множитель $(2I+1)/3$, как это видно из (3.46). Снова, полагая B и C много меньшими kT, заменим сумму (3.47) интегралом, что дает

$$f_{JK} = \frac{S(I, K)(2J+1)}{4I^2+4I+1} \sqrt{\frac{B^2Ch^3}{\pi (kT)^3}}\, e^{-[BJ(J+1)+(C-B)K^2]h/kT} . \qquad (3.48)$$

Для малых значений J и K экспонента в (3.48) близка к единице, и поэтому

$$f_{JK} = \frac{S(I, K)(2J+1)}{4I^2+4I+1} \sqrt{\frac{B^2Ch^3}{\pi (kT)^3}} . \qquad (3.49)$$

Относительное число молекул, находящихся в данном колебательном состоянии, по аналогии с (1.51) равно

$$f_v = e^{-W_v/kT} \prod_n (1 - e^{-h\omega_n/kT})^{-d_n} , \qquad (3.50)$$

где d_n – степень вырождения колебания с частотой ω_n, а $\prod_n$ — произведение

$$(1 - e^{-h\omega_1/kT})^{d_1} (1 - e^{-h\omega_2/kT})^{d_2} (1 - e^{-h\omega_3/kT})^{d_3} \ldots ,$$

для всех возможных колебаний. Так как симметричный волчок имеет целый ряд возможных колебаний, то произведение $\prod_n$ бывает заметно меньше 1, однако для простых волчков оно редко имеет значение меньше 0,5. Подставляя (3.49) и (3.40) в (1.49) и полагая $2B(J+1) = h\nu_0$, получаем

для интенсивности перехода $J+1 \leftarrow J, K \leftarrow K$ выражение

$$\gamma = \frac{4\pi h N f_v S(I, K)}{(4I^2+4I+1)\,3c\,(kT)^2} \sqrt{\frac{\pi C h}{kT}}\,\mu^2 \left[1-\frac{K^2}{(J+1)^2}\right] \frac{\nu_0 \nu^2 \Delta\nu}{(\nu-\nu_0)^2+(\Delta\nu)^2}\,. \qquad (3.51)$$

Как и в случае линейной молекулы, γ увеличивается с частотой примерно пропорционально ν^3. Однако для симметричного волчка γ более сильно зависит от температуры T, чем в случае линейной молекулы. Выражение (3.51) может быть просуммировано по всем возможным значениям K для перехода с данным J, ибо переходы с различными значениями K совпадают по частоте (на самом деле это верно только в первом приближении; см. § 6). Суммируя по всем значениям K, считая J большим и полагая $S(I, K)/(4I^2+4I+1)$ равным примерно 2, получаем

$$\gamma_{\text{полн.}} = \frac{2\pi h^2 N f_v}{9c\,(kT)^2 B} \sqrt{\frac{\pi C h}{kT}}\,\mu^2 \frac{(4J+3)(J+2)}{(J+1)^2} \frac{\nu_0^2 \nu^2 \Delta\nu}{(\nu-\nu_0)^2+(\Delta\nu)^2}\,. \qquad (3.52)$$

Отсюда видно, что полная интенсивность для перехода $J+1 \leftarrow J$ (при суммировании по всем K) растет примерно пропорционально ν^4, т. е. значительно быстрее, чем для переходов в случае линейной молекулы.

Из (3.51) можно получить выражение для максимального коэффициента поглощения для перехода $J+1 \leftarrow J$ в случае молекул типа симметричного волчка, если произвести некоторые численные оценки:

$$\gamma_{\text{макс}} = \frac{1{,}23 \cdot 10^{-20} f_v S(I, K) \sqrt{C}}{4I^2+4I+1}\,\mu^2 \left[1-\frac{K^2}{(J+1)^2}\right] \frac{\nu_0^3}{\Delta\nu}\ \text{см}^{-1}. \qquad (3.53)$$

Здесь C — вращательная постоянная, соответствующая вращению вокруг оси симметрии (*мггц*); μ — дипольный момент в дебаях (10^{-18}CGSE); $\Delta\nu$ — полуширина на уровне половинной интенсивности при давлении 1 *мм рт. ст.* (*мггц*); ν_0 — резонансная частота (*мггц*); температура принимается равной 300° K. В случае симметричного волчка с более чем тремя одинаковыми ядрами необходимо точно определить множитель статистического веса $S(I, K)/(4I^2+4I+1)$ в равенстве (3.53). Однако этот множитель имеет порядок единицы, и если требуется только приблизительная оценка $\gamma_{\text{макс.}}$, то он может быть принят равным 2. Другой тип переходов, $J \leftarrow J$, который возможен для симметричного волчка, редко представляет интерес, так как такой переход осуществляется между инверсионными уровнями, которым обычно соответствует очень низкая частота. Однако в случае молекулы аммиака NH_3 подобные инверсионные переходы очень важны; они будут подробно рассмотрены в гл. 13.

Отметим, что (3.51) или (3.53) не переходят в соответствующее выражение для линейной молекулы при $K=0$ и бесконечном C. Это объясняется тем, что при выводе этих формул величина C предполагалась значительно меньшей kT, и поэтому полученный результат непригоден для больших C. Вследствие добавочного вращательного движения вокруг оси симметрии молекулы типа симметричного волчка обладают бóльшим числом возможных состояний, чем линейные молекулы, и поэтому интенсивность их отдельных переходов примерно в 10 раз слабее, чем у линейных молекул. Обычная интенсивность поглощения для симметричного волчка на длине волны порядка 1 *см* равна $\gamma_{\text{макс.}} = 10^{-6}\ \text{см}^{-1}$.

Так как изменение интенсивности с изменением K обусловлено ядерным спином [ср. (3.53) и табл. 15], то, исследуя интенсивность переходов, можно определить величину ядерного спина для молекул, имеющих несколько одинаковых ядер. Однако этот метод имеет очень ограниченное применение, так как молекулы такого типа обычно содержат элементы, спин которых уже хорошо известен (Смит [253]), например водород или галогены.

§ 6. ЦЕНТРОБЕЖНОЕ ВОЗМУЩЕНИЕ ДЛЯ СИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

До сих пор при рассмотрении жесткого симметричного волчка влияние колебаний и центробежного возмущения не учитывалось. Выражение для центробежного возмущения в случае симметричного волчка значительно сложнее, чем для линейной молекулы, так как включает в себя оба квантовых числа J и K. Совершенно ясно, что величина центробежного возмущения молекулы не может зависеть от направления вращения, т. е. от того, происходит ли вращение против или по часовой стрелке. Поэтому поправка к вращательной энергии может включать только четные степени моментов, как, например, квадрат полного момента количества движения $J(J+1)$ или составляющей этого момента вдоль оси симметрии K^2. Таким образом, вращательная энергия W с учетом центробежного возмущения определяется выражением

$$W(J, K) = BJ(J+1) + (C-B)K^2 - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J(J+1) K^2 - D_K K^4. \tag{3.54}$$

К этому выражению можно добавить члены высшего порядка относительно $J(J+1)$ и K^2. Постоянные центробежного возмущения D_J, D_{JK} и D_K имеют порядок B^2/ω, где ω — колебательная частота молекулы. Следовательно эти постоянные по сравнению с вращательными постоянными B и C очень малы. Частота, соответствующая вращательному переходу $J+1 \leftarrow J$, $\Delta K = 0$, равна, как это следует из (3.54),

$$\nu = 2(J+1)(B - D_{JK}K^2) - 4D_J(J+1)^3. \tag{3.55}$$

Если не учитывать центробежного возмущения, то частоты вращательных переходов разделены равными интервалами и для данного значения J все возможные значения K дают одинаковые частоты. Из выражения (3.55) вытекает, что центробежное возмущение нарушает оба эти простые соотношения, хотя предыдущее приближение для жесткого волчка все еще остается достаточно хорошим. Из-за члена D_{JK} молекулы, находящиеся в состояниях с разными величинами K, имеют слегка различную величину вращательной постоянной B и, следовательно, частоты их вращательных переходов уже не совпадают между собой. Радиоспектроскоп с высокой разрешающей силой обычно в состоянии разрешить отдельные вращательные линии, соответствующие состояниям молекулы с разными величинами K, так что величина D_{JK} может быть легко определена.

Таблица 16

Постоянные центробежног о возмущения для некоторых молекул типа симметричного волчка

Молекула	D_J, *мгц*	D_{JK}, *мгц*	Литература
NH_3	19	—28	[105]
ND_3	5,2	— 7,8	[105]
PH_3	3,7	— 4,6	[105]
AsF_3	—	$0{,}009 \pm 0{,}002$	[915]
CH_3Cl^{35}	0,0181	0,189	[560, 1021]
CH_3J	0,0080	0,0994	[560]
H_3CCCJ	—	0,0072	[809]
F_3CCCH	0,00024	0,0063	[589]
F_3GeCl	~0,0006	$\lvert D_{JK} \rvert$ ~ 0,001	[587]
$H_3B^{11}CO$	—	0,00036	[490]

Центробежное возмущение для молекул этого типа впервые наблюдалось в инфракрасном вращательном спектре NH_3 и PH_3 Райтом и Рандаллом [51]. В этом случае линии, соответствующие разным величинам K, не были разрешены, но центр тяжести линий, соответствующих переходам с последовательными значениями J, можно было выразить с помощью формулы вида

$$\nu = 2(J+1)B - 4D(J+1)^3.$$

Постоянные D_J, D_{JK} и D_K зависят от различных силовых постоянных и моментов инерции молекулы. Расчет этих постоянных, на основе наблюдаемых колебательных частот и вращательных постоянных, сопряжен с трудностями, так как многие силовые постоянные не всегда могут быть точно определены. Однако Славский и Деннисон [105] получили теоретические значения постоянных центробежного возмущения молекул NH_3, ND_3 и PH_3, которые совпали с экспериментальными измерениями в инфракрасной области. Эти величины приведены в табл. 16. Чанг и Деннисон [868] при вычислении D_J и D_{JK} для CH_3Cl достигли точности до нескольких процентов. Нильсен [666] нашел общее выражение для постоянных центробежного возмущения в случае симметричных молекул типа XY_3. Прежде чем использовать это выражение для численных расчетов, необходимо произвести оценку соответствующих силовых постоянных.

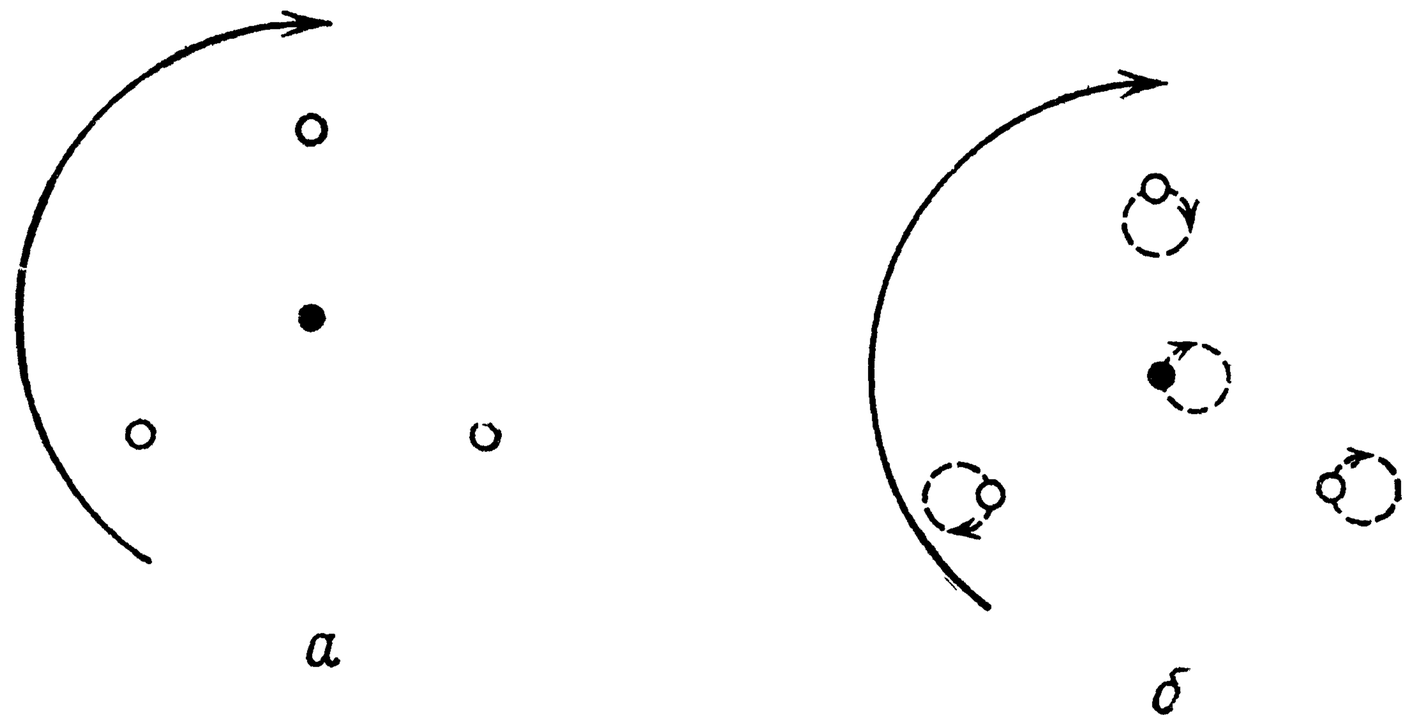
Величины D_J и D_{JK} для ряда молекул приведены в табл. 16. Можно ожидать, что D_J всегда должно быть положительным, так как центробежная сила, вызванная вращением вокруг какой-либо оси, всегда увеличивает момент инерции относительно этой оси или соответственно уменьшает эффективную вращательную постоянную (это подтверждают данные табл. 16). Знак D_{JK} в принципе может быть как положительным, так и отрицательным. Поэтому не ясно, почему все молекулы типа XY_3, которые были хорошо исследованы, имеют отрицательные D_{JK}, в то время как молекулы, включающие метильную группу или ее производные, имеют положительные D_{JK}.

§ 7. ВРАЩАТЕЛЬНО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И l-УДВОЕНИЕ В МОЛЕКУЛАХ ТИПА СИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

Для молекул типа симметричного волчка постоянная вращательно-колебательного взаимодействия α была теоретически рассмотрена Шаффером [127], а полный и систематический анализ этого вопроса был дан Нильсеном [666]. Теоретическая оценка постоянной вращательно-колебательного взаимодействия требует знания большого количества различных силовых постоянных, и поэтому пока невозможно получить согласия между теоретическими и экспериментальными значениями α. Существует ряд экспериментально определенных значений α для различных молекул типа симметричного волчка. Однако наличие многих типов колебаний затрудняет однозначное отнесение наблюдаемой вращательной линии к определенному типу колебаний и, следовательно, однозначное определение α также становится затруднительным.

В симметричном волчке всегда существует ряд вырожденных колебаний. Даже простейшие молекулы (типа XY_3) имеют два набора дважды вырожденных колебаний, и каждое из этих колебаний обусловливает момент количества движения, который взаимодействует с моментом количества движения вращения. Если вырожденное колебание включает только движение, перпендикулярное оси молекулы (как это имеет место в случае вырожденных колебаний в линейной молекуле), то такое колебание создает момент $l\hbar$ относительно оси молекулы, где l — целое число, а $\hbar = h/2\pi$. В общем случае

колебательное движение может быть не строго перпендикулярно оси, и в этом случае относительно оси симметрии образуется момент $\zeta l\hbar$, где $|\zeta| \leqslant 1$ (ср. с Герцбергом [145]). В то же самое время молекула может вращаться

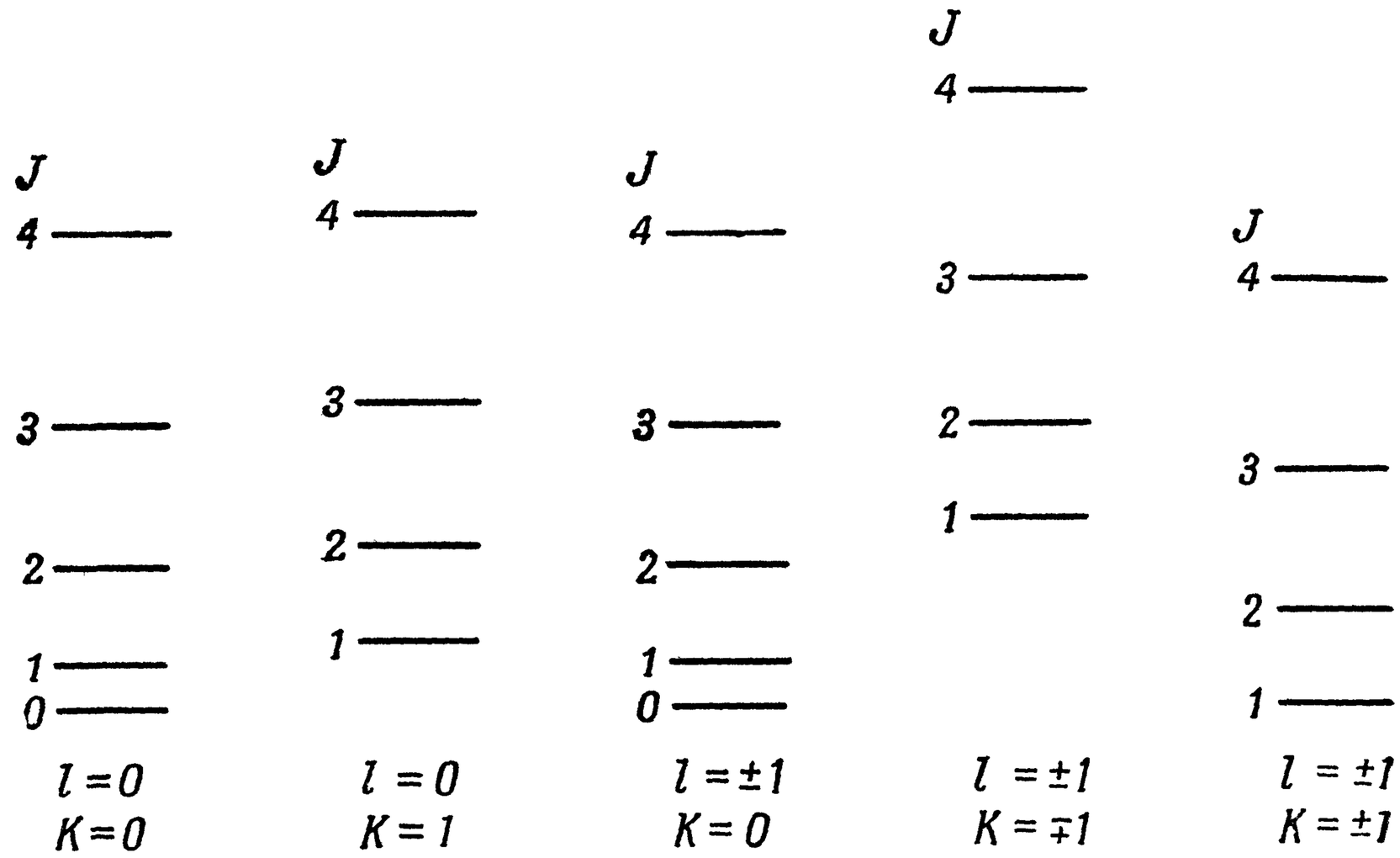


Фиг. 20. Схема, иллюстрирующая момент количества движения относительно оси симметрии молекулы вида XY_3.

а—происходит вращение молекулы; *б*—происходит вращение молекулы, а также вырожденные колебания, обусловливающие соответствующий момент количества движения.

вокруг оси симметрии, и сумма колебательного момента количества движения и момента, вызванного вращением молекулы, квантуется и равняется $K\hbar$, где K — целое число. Эти два типа движения показаны на фиг. 20.

Некоторое значение момента количества движения может быть получено несколькими различными способами. Например, если молекула находится в первом возбужденном состоянии с вырожденными колебаниями при $\zeta = 1$, то момент $K = 1$ может быть получен либо непосредственно за счет колебатель-



Фиг. 21. Вращательные уровни энергии симметричного волчка в основном состоянии при $l=0$ и в возбужденном вырожденном состоянии при $l=\pm 1$.

Колебательная энергия не учитывалась. Каждый уровень, соответствующий $l=\pm 1$, на самом деле является двойным вследствие l-удвоения. Величина ζ предполагается положительной.

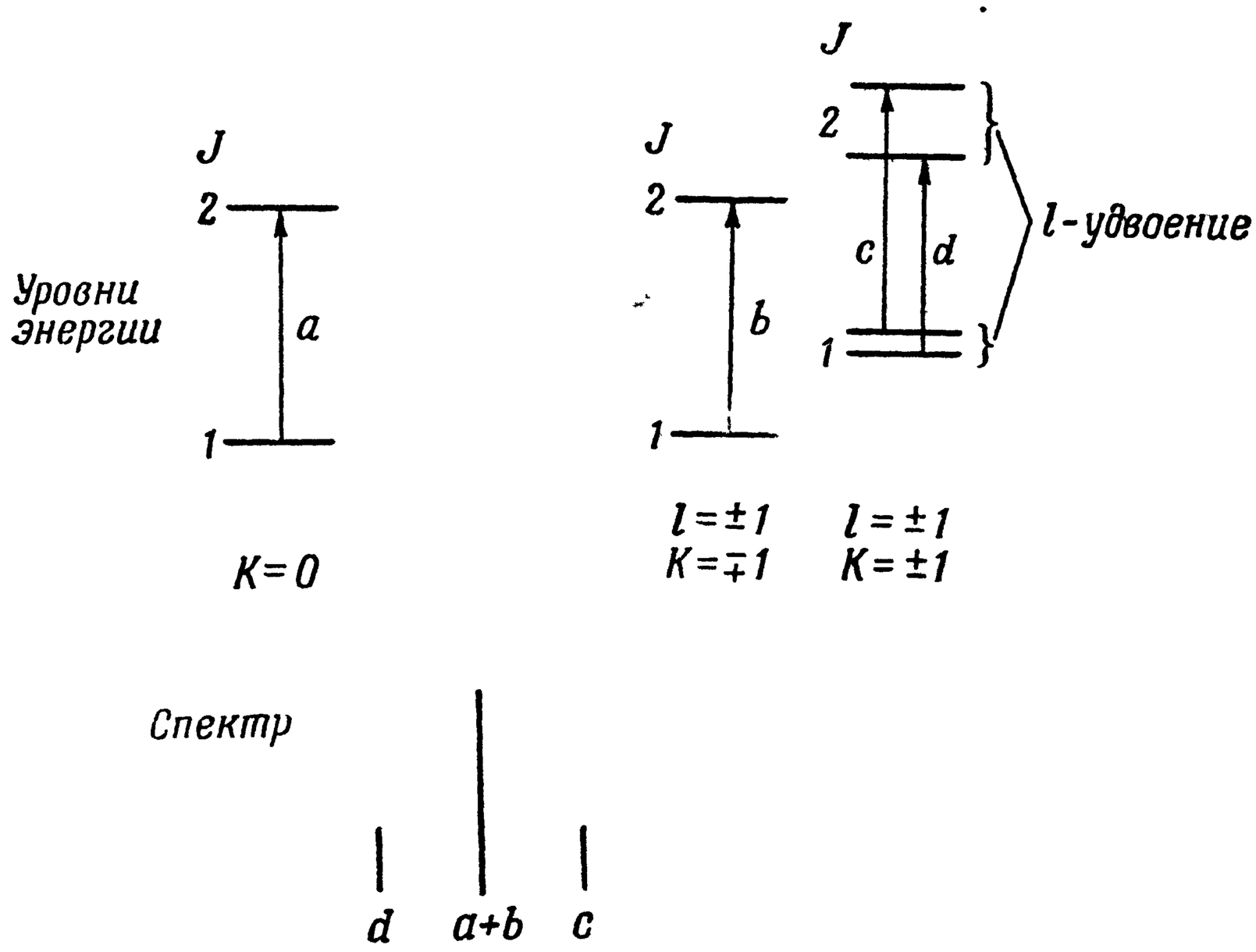
ного момента $(l = 1)$, либо комбинацией колебательного момента $l = -1$ и момента количества движения самой молекулы, равного $+2$. Подобным

образом момент $K = -1$ может быть получен также двумя способами. Момент количества движения, соответствующий вращению собственно молекулы, равен $K - \zeta l$, и соответствующая ему энергия равна не CK^2, а $C(K - \zeta l)^2$ или $C(K^2 - 2\zeta l\, K + \zeta^2 l^2)$. Так как член $\zeta^2 l^2$ не зависит от вращательного состояния, он может быть опущен, после чего выражение для вращательной энергии приобретает вид

$$W_R = BJ(J+1) + (C-B)K^2 - 2K\zeta lC. \tag{3.56}$$

На фиг. 21 сравниваются уровни энергии для $l = \pm 1$ с уровнями для $l = 0$, причем предполагается, что $\zeta = 1$.

Когда $K = l = \pm 1$, можно считать, что молекула не вращается вокруг оси симметрии. Это справедливо только в случае $\zeta = 1$, когда суммарный момент K, вызванный колебательным движением, очень велик, что наблюдается у линейных молекул с моментом количества движения $l = \pm 1$, обусловленным вырожденными колебаниями. В этом случае легко понять наличие l-удвоения (в линейных молекулах) (Нильсен [532, 666]).



Фиг. 22. Схема, иллюстрирующая l-удвоение для симметричного волчка с осью симметрии третьего порядка.

Величина ζ предполагается отрицательной. Отметим, что переходы a и b происходят между дважды вырожденными уровнями и совпадают с хорошей степенью точности. Однако в некоторых случаях может наблюдаться расщепление, вызванное центробежным возмущением.

Если обычный симметричный волчок обладает осью симметрии третьего порядка, то уровни с $K = -l = +1$ не расщеплены, однако при $|K| > 1$ происходит заметное расщепление. Так как этот случай относится к молекуле, вращающейся как единое целое, то изменение величины B, вызванное колебаниями молекулы, является одинаковым для всех ориентаций момента J вследствие усреднения, вызванного вращением. Однако эти качественные рассуждения не следует считать совершенно строгими, так как Де-Хаар показал [604], что для молекулы с осью симметрии четвертого порядка уровни с $K = -l = \mp 1$ расщеплены подобно уровням с $K = l = \pm 1$.

Уровни энергии и разрешенные переходы для вращательной линии $J = 2 \leftarrow 1$ симметричного волчка с возбужденными вырожденными колебаниями показаны на фиг. 22. Там же показан соответствующий спектр.

§ 8. ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ, ВЫЗВАННЫЙ ВЫРОЖДЕННЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ

Существует много симметричных молекул, имеющих дипольный момент, равный 0; в этих молекулах должно отсутствовать поглощение, вызванное чисто вращательными переходами. Однако Мицушима и Венкатесварлу [940] показали, что если в некоторых симметричных молекулах с нулевым дипольным моментом возбудить вырожденные колебания, то можно наблюдать чисто вращательные переходы, обусловленные дипольным моментом, вызванным этими колебаниями. Такой эффект может наблюдаться в молекулах, подобных аллену C_3H_4 или типа сферического волчка, например CF_4.

Глава 4

МОЛЕКУЛЫ ТИПА АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

Асимметричным волчком называется волчок, у которого нет двух равных главных моментов инерции. Хотя общий характер движения такого волчка, естественно, тот же, что и в случае симметричного волчка, однако движение асимметричного волчка оказывается гораздо более сложным. Такое усложнение проявляется не только при квантовомеханическом рассмотрении движения асимметричного волчка, но и при исследовании методами классической физики. Классическая интерпретация движения асимметричного волчка хорошо известна, и она достаточно близка к квантовомеханической. Отметим, что дать модель, пригодную для всех случаев квантовомеханического рассмотрения, не так просто. Поэтому в дальнейшем все рассмотрение мы будем сразу проводить с квантовомеханической точки зрения. В последующем изложении во многих случаях будут использованы работы по асимметричному волчку Кросса, Хайнера и Кинга [132, 136, 235, 398].

§ 1. УРОВНИ ЭНЕРГИИ АСИММЕТРИЧНОГО И СЛЕГКА АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКОВ

Для получения общей картины уровней энергии асимметричного волчка рассмотрим энергетические уровни волчков, близких к двум простейшим крайним случаям — сплющенного и вытянутого симметричного волчка. Выражение для энергии имеет вид [см. (3.2)]

$$W = \frac{P_x^2}{2I_x} + \frac{P_y^2}{2I_y} + \frac{P_z^2}{2I_z} = \frac{4\pi^2 A}{h} P_x^2 + \frac{4\pi^2 B}{h} P_y^2 + \frac{4\pi^2 C}{h} P_z^2,$$

причем для асимметричного волчка все три постоянные A, B и C различны. Если три вращательные постоянные расположить в порядке убывания, так что $A \geqslant B \geqslant C$, то вытянутый симметричный волчок соответствует случаю, когда $B = C$, а сплющенный — когда $A = B$. Разные значения B в интервале между A и C соответствуют различной степени асимметрии волчка. Если B отличается от A или C на небольшую величину, то волчок может быть назван слегка асимметричным. Фиг. 23 иллюстрирует изменение уровней энергии при изменении B от C до A. Уровни слева соответствуют вытянутому симметричному волчку ($B = C$), а уровни справа — сплющенному ($B = A$). Наличие малой асимметрии расщепляет уровни с противоположными знаками K, которые совпадают (вырождены) у симметричного волчка. Заметим, что при любом изменении B уровни с одинаковым значением J не пересекаются. Однако уровни с разными значениями J могут пересекаться.

Для обозначения степени асимметрии можно использовать различные параметры. Параметр асимметрии Рэя [42] имеет вид

$$\varkappa = \frac{2B - A - C}{A - C}. \tag{4.1}$$

Этот параметр равен -1 для вытянутого симметричного волчка ($B = C$) и $+1$ для сплющенного волчка ($A = B$) и принимает все промежуточные

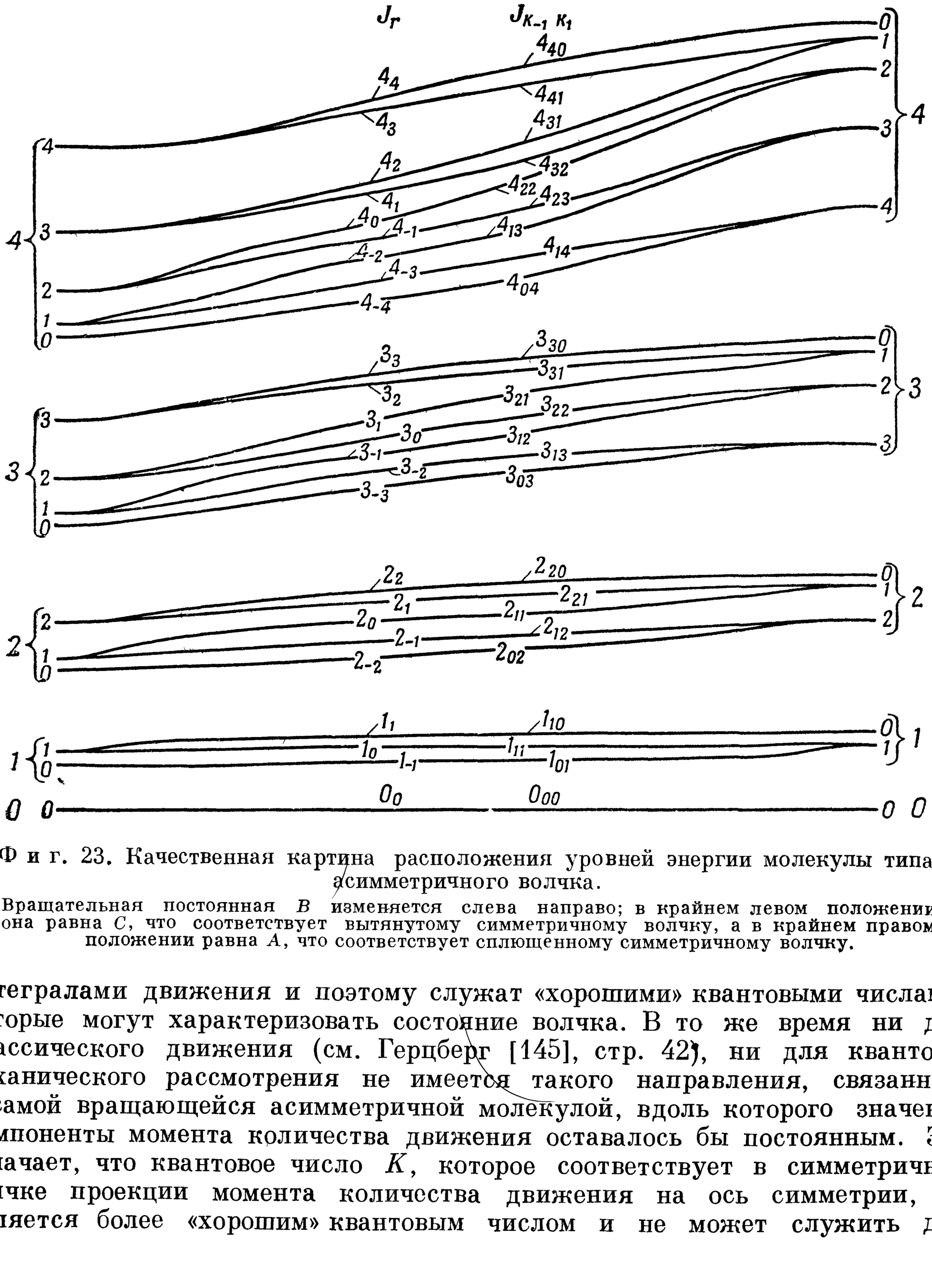
значения для асимметричного волчка. Другим параметром, применяемым в случае слегка асимметричного вытянутого волчка, является величина

$$b_P = \frac{C-B}{2A-B-C} = \frac{\varkappa+1}{\varkappa-3}, \tag{4.2}$$

которая равна 0 для вытянутого симметричного волчка и увеличивается, когда волчок становится более асимметричным. Для слегка асимметричного сплющенного волчка используется аналогичный параметр асимметрии

$$b_o = \frac{A-B}{2C-B-A} = \frac{\varkappa-1}{\varkappa+3}. \tag{4.3}$$

В случае асимметричного волчка полный момент количества движения J и его проекция M на фиксированную в пространстве ось являются



Фиг. 23. Качественная картина расположения уровней энергии молекулы типа асимметричного волчка.

Вращательная постоянная B изменяется слева направо; в крайнем левом положении она равна C, что соответствует вытянутому симметричному волчку, а в крайнем правом положении равна A, что соответствует сплющенному симметричному волчку.

интегралами движения и поэтому служат «хорошими» квантовыми числами, которые могут характеризовать состояние волчка. В то же время ни для классического движения (см. Герцберг [145], стр. 42), ни для квантово-механического рассмотрения не имеется такого направления, связанного с самой вращающейся асимметричной молекулой, вдоль которого значение компоненты момента количества движения оставалось бы постоянным. Это означает, что квантовое число K, которое соответствует в симметричном волчке проекции момента количества движения на ось симметрии, не является более «хорошим» квантовым числом и не может служить для

характеристики вращательного состояния. Действительно, набор удобных квантовых чисел, которые могут характеризовать данное состояние и имеют простой физический смысл, отсутствует. Хотя для асимметричного волчка K не является хорошим квантовым числом, однако уровни энергии могут характеризоваться заданием величины J и значением K_{-1} для предельного вытянутого и K_1 для предельного сплющенного симметричных волчков. Индексы -1 и 1 являются параметром асимметрии $\varkappa$. Таким образом, уровень может быть обозначен через J_{K_{-1}, K_1}; например, 5_{32} обозначает, что J равно 5 и что этот уровень в предельном случае совпадает с уровнем $K=3$, указанным слева на фиг. 23, и с уровнем $K=2$, указанным справа на той же фигуре. Другим способом обозначения уровней является J_τ, где J — полный момент количества движения, а τ — число в интервале между $-J$ и J, показывающее порядок следования уровней с данным J. Так J_{-J} соответствует низшему уровню энергии, J_{-J+1} — следующему, а J_J — высшему. Из фиг. 23 видно, что $\tau = K_{-1} - K_1$, и, следовательно, между двумя способами обозначения состояний существует простое соотношение.

Если молекула является слегка асимметричным вытянутым волчком, то энергия может быть записана в виде

$$\frac{W}{h} = \frac{B+C}{2} J(J+1) + \left(A - \frac{B+C}{2}\right) w. \tag{4.4}$$

Если сравнить это выражение с выражением для энергии в случае вытянутого симметричного волчка и учесть условие $B \approx C$, то можно увидеть, что w должно быть приблизительно равно K^2. Явные выражения для различных значений w через величину параметра асимметрии b имеют следующий вид:

$$\left.\begin{aligned}
J=0: \quad & w=0;\\
J=1: \quad & w=0,\\
& w-1-b=0,\\
& w-1+b=0;\\
J=2: \quad & w-4=0,\\
& w-1+3b=0,\\
& w-1-3b=0,\\
& w^2-4w-12b^2=0;\\
J=3: \quad & w-4=0,\\
& w^2-4w-60b^2=0,\\
& w^2-(10-6b)w+(9-54b-15b^2)=0,\\
& w^2-(10+6b)w+(9+54b-15b^2)=0;\\
J=4: \quad & w^2-10(1-b)w+(9-90b-63b^2)=0,\\
& w^2-10(1+b)w+(9+90b-63b^2)=0,\\
& w^2-20w+(64-28b^2)=0,\\
& w^3-20w^2+(64-208b^2)w+2880b^2=0;\\
J=5: \quad & w^2-20w+64-108b^2=0,\\
& w^3-20w^2+(64-528b^2)w+6720b^2=0,\\
& w^3-w^2(35-15b)+w(259-510b-213b^2)-\\
& \qquad -(225-3375b-4245b^2+675b^3)=0,\\
& w^3-w^2(35+15b)+w(259+510b-213b^2)-\\
& \qquad -(225+3375b-4245b^2-675b^3)=0;
\end{aligned}\right\} \tag{4.5a}$$

$$
J=6:\quad
\left.\begin{aligned}
&w^3-w^2(35-21b)+w(259-714b-525b^2)-\\
&\qquad -225+4725b+9165b^2-3465b^3=0,\\
&w^3-w^2(35+21b)+w(259+714b-525b^2)-\\
&\qquad -225-4725b+9165b^2+3465b^3=0,\\
&w^3-56w^2+w(784-336b^2)-2304+9984b^2=0,\\
&w^4-56w^3+w^2(784-1176b^2)-\\
&\qquad -w(2304-53664b^2)-483840b^2+55440b^4=0.
\end{aligned}\right\}\quad(4\,5б)
$$

Подобные выражения для J вплоть до $J=11$ были получены Рандаллом, Деннисоном, Гинзбургом и Вебером [92], а для больших значений J они могут быть найдены из общего выражения, данного Вангом [23]. Если молекула только слегка асимметрична, то w может быть разложено в ряд

$$w=K^2+c_1b_P+c_2b_P^2+c_3b_P^3+\ldots, \tag{4.6}$$

где b_P — параметр асимметрии для вытянутого волчка. Коэффициенты c_1, c_2 и c_3 для слегка асимметричного вытянутого волчка определены в Приложении III.

Для сплющенного волчка пригодны аналогичные формулы. Энергия определяется выражением

$$\frac{W}{h}=\frac{A+B}{2}J(J+1)+\left(C-\frac{A+B}{2}\right)w, \tag{4.7}$$

где

$$w=K^2+c_1b_o+c_2b_o^2+c_3b_o^3+\ldots, \tag{4.8}$$

а b_o задается равенством (4.3).

Теперь K имеет значение, соответствующее сплющенному симметричному волчку, а c_1, c_2 и c_3 могут быть получены из Приложения III, относящегося к случаю вытянутого волчка, если переменить местами K_{-1} и K_1 или изменить знак τ.

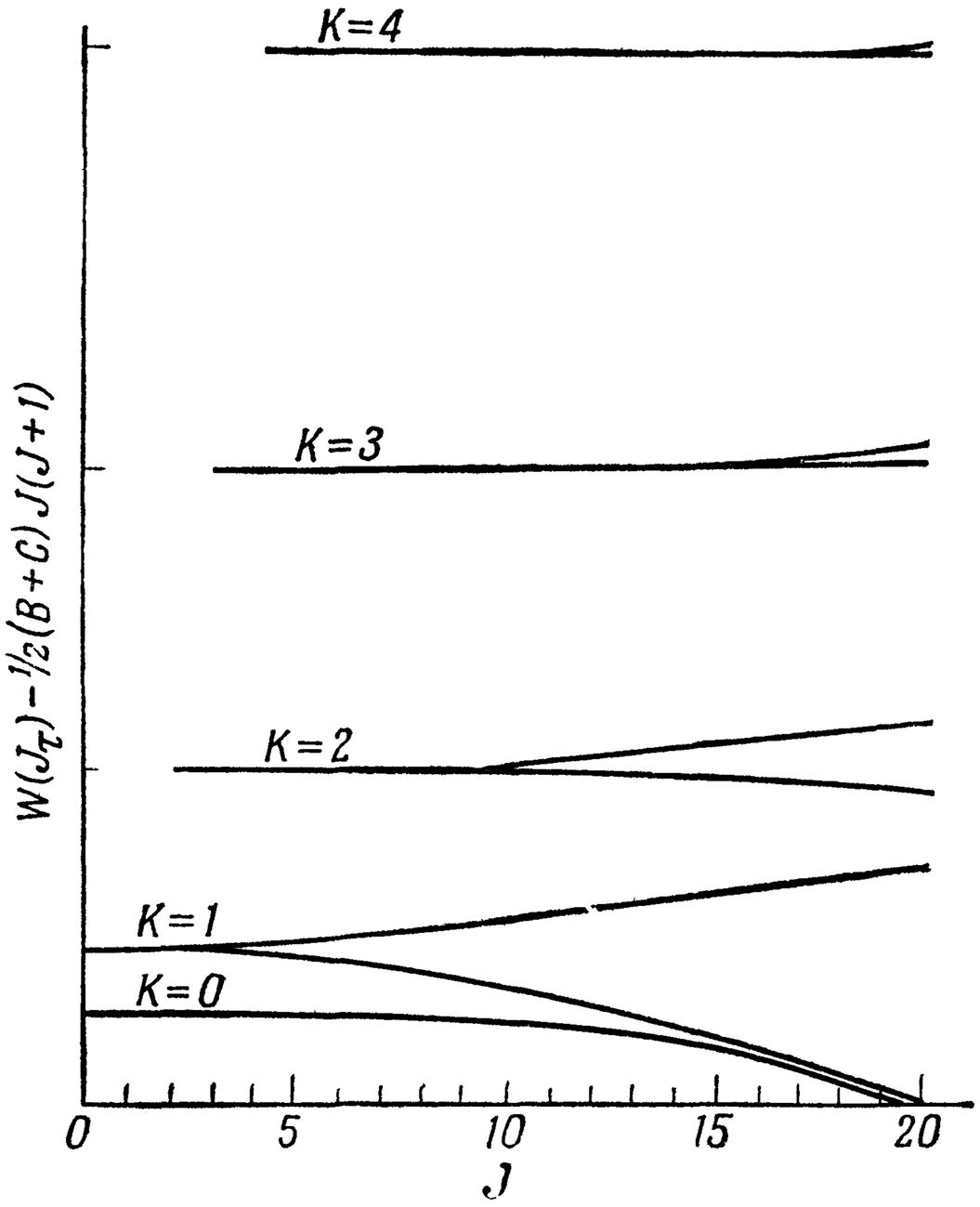
Из равенств (4.5) или Приложения III вытекает, что уровни с $K=1$, вырожденные в случае симметричного волчка, расщепляются на величину, пропорциональную параметру асимметрии b и $J(J+1)$. Для уровней с бóльшими K расщепление, вызванное асимметрией, значительно меньше и пропорционально b^K, что совершенно аналогично случаю l-удвоения для линейной молекулы, рассмотренному в гл. 2. Ванг [23] показал, что для этих уровней, вырожденных в случае симметричного волчка, расщепление, вызванное малой асимметрией, примерно равно

$$\Delta w=\frac{b^K(J+K)!}{8^{K-1}(J-K)!\,[(K-1)!]^2}, \tag{4.9}$$

где b и K имеют значение, соответствующее предельному случаю вытянутого или сплющенного симметричного волчка.

Изменение уровней энергии в зависимости от J и K для слегка асимметричной молекулы показано на фиг. 24. Кроме расщепления вырожденных уровней, которое увеличивается с ростом J, наблюдается смещение среднего значения энергий обоих уровней по отношению к энергии соответствующего уровня симметричного волчка. Это смещение обычно пропорционально b^2. Приближенное выражение для величины расщепления с точностью до $b^{(K+2)}$ было дано Кивельсоном [916]. Он показал, что выражение (4.9) необходимо умножить на величину $\{1+[C_1+C_2J(J+1)+C_3J^2(J+1)^2]\,b^2\}$, где постоянные C_1, C_2 и C_3 табулированы для различных значений K (см. [916]).

Молекула PCl_3 может рассматриваться как молекула типа симметричного волчка, если все три атома хлора являются одним и тем же изотопом Cl^{35} или Cl^{37}. Однако часто такая молекула содержит два атома Cl^{35} и один Cl^{37} или один атом Cl^{35} и два Cl^{37}, что делает молекулу слегка асимметричной. Эта асимметрия сильно влияет на уровни энергии, что хорошо заметно, ибо наблюдаемые частоты измеряются с большой степенью точности. В то же время влияние асимметрии на правила отбора и интенсивности переходов обычно незаметно, так как интенсивность измеряется с меньшей точностью. Поэтому в случае слегка асимметричного волчка могут быть использованы матричные элементы и интенсивности, приведенные в гл. 3 для симметричного волчка. На фиг. 25 изображен спектр перехода $J = 5 \leftarrow 4$ молекулы $PCl_2^{35}Cl^{37}$. Хотя параметр асимметрии



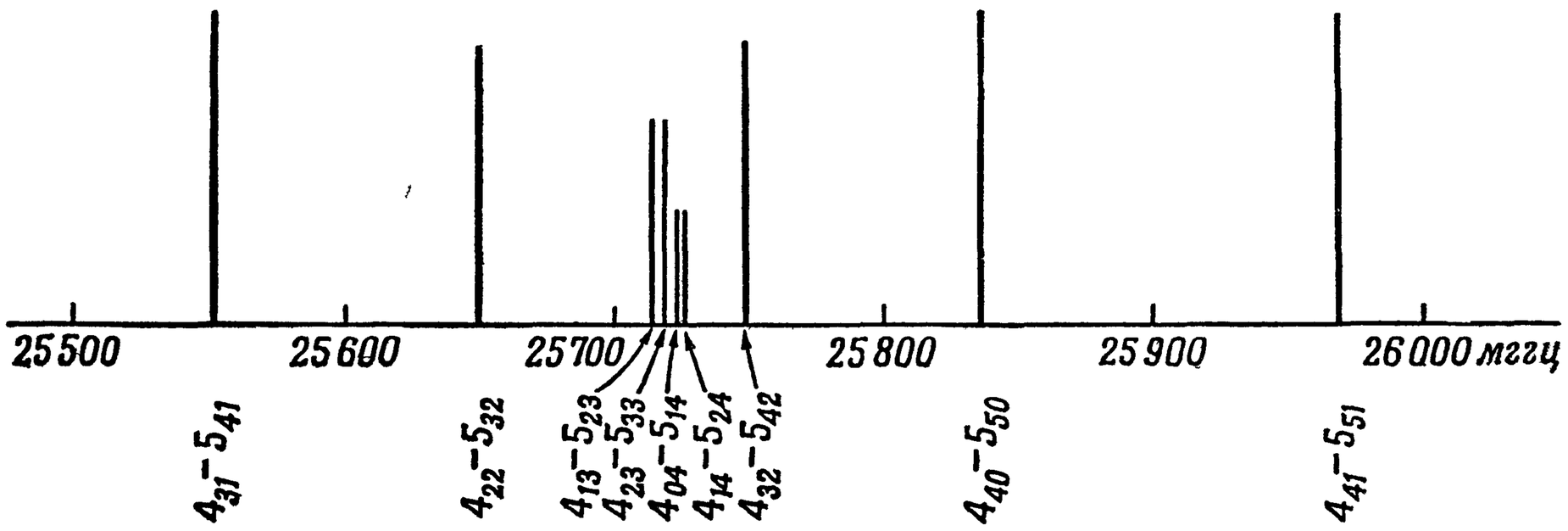
Фиг 24 Вращательная энергия слегка асимметричного волчка (b около 0,01) как функция J

Член $\frac{1}{2}(B+C)J(J+1)$ вычтен из выражения для энергии, другими словами, отклонение кривых от горизонтали соответствует их отклонению от уровней энергии симметричного волчка (по Дику и Кистяковскому [55])

$$b_o = \frac{A-B}{2C-B-A}$$

равен всего лишь $-0{,}037$, большинство линий, которые у симметричной молекулы PCl_3^{35} совпадают между собой, в данном случае имеют заметное расщепление.

К слегка асимметричным волчкам обычно относятся молекулы, содержащие разные изотопы одного и того же элемента, как, например, $PCl_2^{35}Cl^{37}$



Фиг. 25. Переход $5 \leftarrow 4$ для слегка асимметричного волчка $PCl_2^{35}Cl^{37}$; ($b_0 = -0{,}037$).

или асимметричный метилхлорид CH_2DCl, или же молекулы, содержащие легкий атом в стороне от оси симметрии симметричной структуры, как, например, метил-алкоголь



Даже молекула $O=N-Cl$ является почти симметричным вытянутым волчком с параметром асимметрии b, равным всего лишь $-0{,}0002$ (Роджерс, Питенполь и Вильямс [675]). Кроме того, незначительная асимметрия может появиться случайно. Для любой нелинейной трехатомной молекулы (как, например, NOCl) существует такое значение угла связи, при котором молекула становится сплющенным симметричным волчком, и поэтому, кроме значений около 0° или 180°, имеется еще другой диапазон значения угла связи, в котором молекула имеет лишь незначительную асимметрию.

В случае, если молекула имеет значительную асимметрию и параметр асимметрии b велик, выражение для энергии вида (4.6) или (4.8) уже неприменимо. Уравнения (4.5) могут быть решены для любого значения b, и, следовательно, энергия может быть получена из (4.4). Однако энергию в большинстве случаев более удобно выражать в виде

$$\frac{W}{h}=\frac{1}{2}(A+C)\,J(J+1)+\frac{1}{2}(A-C)\,E_\tau, \tag{4.10}$$

где E_τ заменяет w в (4.4) и должно быть вычислено в каждом отдельном случае в зависимости от асимметрии. Величина τ является целым числом, применявшимся выше для обозначения определенного уровня среди всех уровней с одинаковыми J. Некоторые величины E_τ или $E_{K_{-1}K_1}$ могут быть вычислены непосредственно путем решения линейного или квадратного уравнений. Соответствующие значения приведены в табл. 17.

Величина E_τ в (4.10) является функцией только параметра асимметрии; если используется параметр асимметрии, введенный Рэем, $\varkappa=(2B-A-C)/(A-C)$, то

$$E_\tau(\varkappa)=-E_{-\tau}(-\varkappa) \tag{4.11а}$$

или в обозначениях $J_{K_{-1}K_1}$

$$E_{mn}(\varkappa)=-E_{nm}(-\varkappa). \tag{4.11б}$$

Соотношения (4.11) очень полезны, так как E_τ является сложной функцией, которая должна быть вычислена и табулирована, а при использовании (4.11) необходимо табулировать только положительные или только отрицательные значения $\varkappa$, а все остальные значения могут быть получены. Приложение IV содержит вычисленные Тернером, Хиксом и Рейтвизнером [977] значения E_τ для всех J, меньших 13, и для значений $\varkappa$ между 0 и -1 через интервал 0,01. Значения $\varkappa$ расположены не столь часто, как было бы желательно для радиоспектроскопических исследований, но при аккуратном интерполировании энергия может быть получена для любого $\varkappa$ с точностью, достаточной для большинства случаев.

Отметим, что в случае, когда $\varkappa=0$ (соответствующем так называемой наибольшей асимметрии), соотношения (4.11) дают равенство $E_\tau(0)=-E_{-\tau}(0)$ и, следовательно, при $\varkappa=0$ уровни энергии расположены симметрично относительно $E_0(0)$. Это соотношение вытекает и из фиг. 23, так как $\varkappa=0$ расположено как раз посредине между двумя предельными типами симметричного волчка.

Мекке ([145], стр. 50) нашел для уровней энергии целый ряд правил сумм, которые удобны при проверке расчетов энергетических уровней. Наиболее просто интерпретируемое правило сумм имеет вид

$$\frac{\sum_\tau \frac{W_{J\tau}}{h}}{2J+1}=\frac{1}{3}(A+B+C)\,J(J+1) \tag{4.12}$$

и означает, что средняя энергия всех уровней с данным J в $J(J+1)$ раз больше среднего значения трех вращательных постоянных A, B, C.

Применимость различных приближенных методов. Для приближенной оценки вращательных уровней энергии асимметричного волчка было предложено много различных методов. Ниже мы рассмотрим главным образом вопрос об области применения этих приближенных методов. Для подробного ознакомления с самими методами вычислений следует воспользоваться оригинальными статьями (см. также работу Свердлова [972]).

Таблица 17

Значения приведенной энергии для асимметричного волчка $E(\varkappa)$, полученные из решения линейных и квадратных уравнений

$J_{K_{-1}K_1}$	$E_{K_{-1}K_1}$	$J_{K_{-1}K_1}$	$E_{K_{-1}K_1}$
0_{00}	0	3_{13}	$2[\varkappa-(\varkappa^2+15)^{1/2}]$
1_{10}	$\varkappa+1$	3_{03}	$5\varkappa-3-2(4\varkappa^2+6\varkappa+6)^{1/2}$
1_{11}	0	4_{40}	—
1_{01}	$\varkappa-1$	4_{41}	$5\varkappa+5+2(4\varkappa^2-10\varkappa+22)^{1/2}$
2_{20}	$2[\varkappa+(\varkappa^2+3)^{1/2}]$	4_{31}	$10\varkappa+2(9\varkappa^2+7)^{1/2}$
2_{21}	$\varkappa+3$	4_{32}	$5\varkappa-5+2(4\varkappa^2+10\varkappa+22)^{1/2}$
2_{11}	$4\varkappa$	4_{22}	—
2_{12}	$\varkappa-3$	4_{23}	$5\varkappa+5-2(4\varkappa^2-10\varkappa+22)^{1/2}$
2_{02}	$2[\varkappa-(\varkappa^2+3)^{1/2}]$	4_{13}	$10\varkappa-2(9\varkappa^2+7)^{1/2}$
3_{30}	$5\varkappa+3+2(4\varkappa^2-6\varkappa+6)^{1/2}$	4_{14}	$5\varkappa-5-2(4\varkappa^2+10\varkappa+22)^{1/2}$
3_{31}	$2[\varkappa+(\varkappa^2+15)^{1/2}]$	4_{04}	—
3_{21}	$5\varkappa-3+2(4\varkappa^2+6\varkappa+6)^{1/2}$	5_{42}	$10\varkappa+6(\varkappa^2+3)^{1/2}$
3_{22}	$4\varkappa$	5_{24}	$10\varkappa-6(\varkappa^2+3)^{1/2}$
3_{12}	$5\varkappa+3-2(4\varkappa^2-6\varkappa+6)^{1/2}$		

Приближенные методы представляют наибольший интерес для больших величин J, так как для малых J многие уравнения (4.5) легко решаются, а таблицы (см. Приложение IV) пригодны вплоть до $J=12$. На диаграмме фиг. 26 приведены разные типы решений в случае уровней энергии при больших J. Различные приближения пригодны в разных частях диаграммы, однако в областях C и C', к сожалению, не пригоден ни один из известных приближенных методов, так как уровни энергии очень быстро меняются вдоль показанной на этой диаграмме линии, разделяющей области C и C'.

$$\frac{E_\tau(\varkappa)}{J(J+1)}=\varkappa.$$

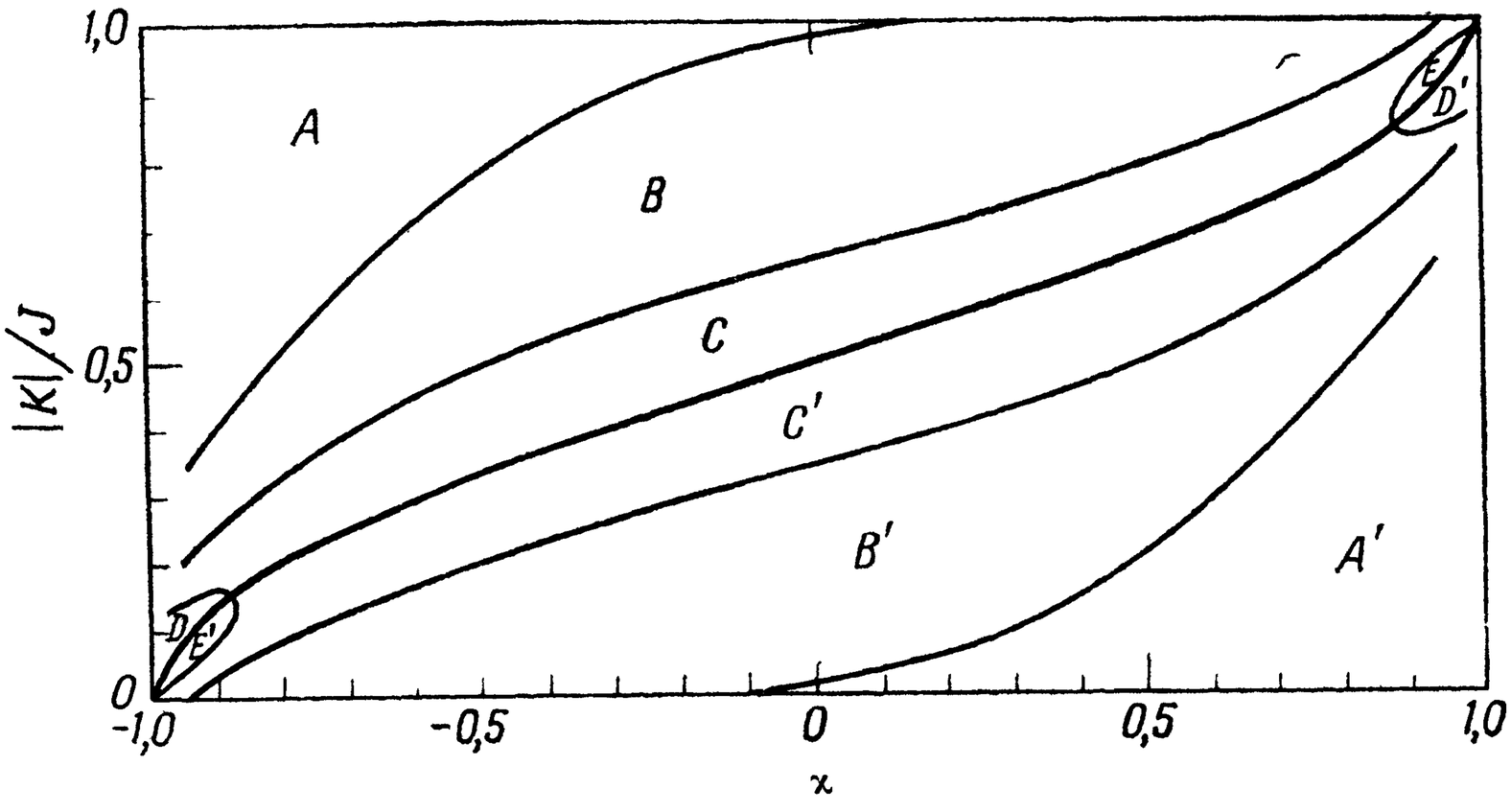
В качестве приближения часто применяется разложение в ряд по степеням параметра асимметрии b [ср. (4.6) и (4.8)]. Это приближение дает хорошие результаты в областях A и A', что соответствует $|K|/J\approx 1$. В областях D и D', соответствующих малым $|K|/J$, разложение пригодно только для очень малых асимметрий. Неточность степенного разложения в этих областях подтверждает, что коэффициенты для малых $|K|/J$, приведенные в Приложении III, очень велики, а это свидетельствует о быстром изменении энергии вблизи линий $[E_\tau(\varkappa)]/[J(J+1)]=\varkappa$.

Кросс, Хайнер и Кинг [132] предложили другое разложение в степенной ряд для $\varkappa$, близких к нулю, а именно:

$$E_\tau=a_0+a_1\varkappa+a_2\varkappa^2+\ldots \qquad (4.13)$$

Коэффициенты a_0, a_1 и a_2 табулированы для всех уровней с J, меньшими 13. Выражение (4.13) становится непригодным, когда линия $\varkappa = 0$ пересекает линию $[E_\tau(\varkappa)]/[J(J+1)] = \varkappa$ на фиг. 26, т. е. для малых E_τ.

В развитом Кингом [235] «приближении на основе принципа соответствия» применяются методы ранней квантовой механики; интегралы компонент моментов количества движения, взятых по полному периоду изменения каждого эйлерова угла, заменяются на численный множитель $h/2\pi$. Это приводит к эллиптическим интегралам, которые необходимо вычислить для получения E_τ. В подобном приближении теряются различия



Фиг. 26. Схема областей с ожидаемыми ошибками апроксимации E- (из работы Хайнера, Кросса и Кинга [398]).

в энергиях двух уровней, которые вырождены в случае симметричного волчка, и в общем случае ошибка имеет тот же порядок, что и действительное расщепление этих уровней, получаемое по (4.9). Таким образом, для больших J получаются очень хорошие результаты в областях A и A' (см. фиг. 26), заметно худшие в B и B', плохие в C и C' и очень плохие в D, D', E и E' (численные значения ошибок, даваемых этим и другими методами, приведены в работе Хайнера, Кросса и Кинга [398]).

Другой метод апроксимации уровней энергии для больших J основывается на подобии матрицы энергии асимметричного волчка и матрицы, получаемой из дифференциального уравнения Матье (Холден [295]). Собственные значения уравнения Матье с некоторой поправкой, полученной методом возмущений, могут быть, таким образом, использованы для получения приближенных значений уровней энергии асимметричного волчка. Этот метод «приближения с помощью уравнения Матье» дополняет метод «приближения на основе принципа соответствия» и дает достаточно точные значения для энергии в областях D и D' (см. фиг. 26), где последний метод непригоден. В других областях он не лучше метода «приближения на основе принципа соответствия» и, кроме того, менее удобен, так как требует большего количества вычислений. Поэтому такое приближение целесообразно только в области $|K|/J \ll 1$.

Аналогичный метод применим, когда $|K|/J \approx 1$. В этом случае матрица энергии для больших J становится близкой к матрице гармонического осциллятора. Это «приближение гармонического осциллятора» (Голден и Брэгг [395]), так же как и «приближение на основе принципа соответствия», не дает расщепления между уровнями, вырожденными в случае симметричного волчка. Оба этих приближенных метода пригодны в одних и тех же областях A и A'.

§ 2. СВОЙСТВА СИММЕТРИИ И ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕХОДОВ

Спектр асимметричного волчка усложнен не только нерегулярным распределением уровней энергии, но также и тем, что правила отбора и вероятности переходов между этими уровнями сложнее, чем в случае симметричного волчка. Правила отбора усложняются как вследствие увеличения числа отдельных уровней, так и вследствие того, что дипольный момент уже не направлен вдоль оси симметрии молекулы. Напомним, что в симметричном волчке дипольный момент направлен вдоль оси симметрии (если исключить возможный, но несущественный случай молекулы типа случайного симметричного волчка). В асимметричном волчке дипольный момент может быть направлен в любом направлении по отношению к главным осям инерции. Часто дипольный момент параллелен одной из главных осей; правила отбора для этого случая будут рассмотрены прежде всего.

Общие правила отбора обычно являются результатом некоторых свойств симметрии, которые мы и рассмотрим. Симметрия молекулы при повороте может быть выяснена при рассмотрении эллипсоида инерции, который симметричен по отношению к повороту на угол 180° вокруг какой-либо главной оси, хотя сама молекула может и не быть симметричной по отношению к такому повороту. Следовательно, волновая функция ψ должна быть симметричной, антисимметричной или вырожденной по отношению к такому повороту. Так как вырождение чисто вращательного энергетического уровня снимается асимметрией волчка, то необходимо рассматривать только случаи симметричной $(+)$ и антисимметричной $(-)$ волновой функции.

Для предельного случая вытянутого симметричного волчка симметрия волновых функций по отношению к повороту на 180° вокруг оси наименьшего момента инерции, которая совпадает с осью молекулы, может быть легко определена. Так как волновая функция зависит от угла поворота χ как $e^{\pm iK_{-1}\chi}$, она симметрична при K_{-1} четном и антисимметрична при K_{-1} нечетном. Эти свойства симметрии волновой функции не изменяются в результате возмущения, имеющего ту же симметрию, что и исходный гамильтониан, другими словами, когда моменты инерции несколько меняются и молекула приобретает асимметрию, то, хотя волновая функция также изменяется, она сохраняет свою симметрию. Таким образом, волновая функция асимметричного волчка $\psi_{J K_{-1}, K_1}$ симметрична по отношению к повороту на 180° вокруг оси наименьшего момента инерции при четном K_{-1} и антисимметрична при нечетном K_{-1}. Из аналогичных рассуждений вытекает, что в предельном случае сплющенного симметричного волчка волновая функция $\psi_{J K_{-1}, K_1}$ симметрична относительно поворота вокруг оси наибольшего момента инерции, когда K_1 четно, и антисимметрична, когда K_1 нечетно.

Пусть оси обозначены через a, b, c в порядке возрастания моментов инерции. Свойства симметрии по отношению к повороту вокруг осей a и c уже были определены. Из этих свойств вытекают свойства симметрии по отношению к повороту вокруг средней оси b. Так как последовательный поворот на 180° вокруг каждой из осей приводит молекулу к первоначальной ориентации, а координаты к первоначальному значению, то симметрия по отношению к повороту вокруг оси b будет обратной по отношению к симметрии при последовательных поворотах вокруг осей a и c. Поэтому волновая функция будет симметрична по отношению к повороту на 180° вокруг оси b, если K_{-1} и K_1 оба четны или нечетны; в противоположном случае волновая функция антисимметрична.

Если дипольный момент направлен вдоль оси a, то он будет менять знак при повороте вокруг оси b или c на 180°. Матричный элемент, характеризующий интенсивность перехода, имеет вид

$$\mu_g = \int \psi_{J K_{-1} K_1 M} \mu \cos(ag) \psi_{J' K'_{-1} K'_1 M'} d\tau, \qquad (4.14)$$

где $J_{K_{-1}K_1}M$ и $J'_{K'_{-1}K'_1}M'$ — квантовые числа начального и конечного состояний, а $\cos(ag)$ — косинус угла между осью a и осью, фиксированной в пространстве. Так как $\cos(ag)$ меняет знак при повороте на 180° вокруг оси c,

Таблица 18

Свойства симметрии волновых функций асимметричного волчка

Обозначение		Поведение при повороте на 180° вокруг главных осей		
Кросс, Хайнер и Кинг K_{-1} K_1	Деннисон c a	ось a	ось b	ось c
e e	+ +	+	+	+
e o	− +	+	−	−
o o	− −	−	+	−
o e	+ −	−	−	+

то произведение $\psi_{J K_{-1} K_1} \psi_{J' K'_{-1} K'_1}$ также должно менять знак, если μ_g не равно нулю. В противном случае μ_g должно было бы изменить знак, а так как матричный элемент μ_g не может изменяться при преобразовании симметрии по отношению к координатам,
то он должен быть равен нулю. Поэтому переходы возможны только в том случае, если K_1 и K'_1 имеют различную четность. Из подобных же соображений относительно поворота вокруг оси b вытекает, что K_{-1} и K'_{-1} должны быть одинаковой четности. Для установления правил отбора аналогичные рассуждения могут быть проведены в случае молекул с дипольным моментом, направленным вдоль осей b или c. Свойства симметрии волновых функций приведены в табл. 18, а правила отбора — в табл. 19. Свойства симметрии зависят от того,
четны или нечетны K_{-1} и K_1,
что обозначается соответственно буквами e и o. Так как свойства симметрии для всех трех осей не независимы, то достаточно знать симметрию по отношению только к двум осям; в системе обозначений через K этими осями являются оси a и c. Симметричность или антисимметричность волновых функций может быть указана (кроме букв e и o). с помощью знаков «+», или «−», являющихся более старыми обозначениями. В этом случае оси обозначаются в обратном порядке c, a. К сожалению, вышеприведенное обозначение e, o соответствует как раз обратному порядку

Таблица 19

Правила отбора для асимметричного волчка [1])

Оси, параллельные дипольному моменту	Разрешенные переходы	
	Кросс, Хаинер и Кинг	Деннисон
a	$ee \longleftrightarrow eo$ $oo \longleftrightarrow oe$	$++ \longleftrightarrow -+$ $-- \longleftrightarrow +-$
b	$ee \longleftrightarrow oo$ $eo \longleftrightarrow oe$	$++ \longleftrightarrow --$ $-+ \longleftrightarrow +-$
c	$ee \longleftrightarrow oe$ $oo \longleftrightarrow eo$	$++ \longleftrightarrow +-$ $-- \longleftrightarrow -+$

[1]) Во всех случаях $\Delta J = 0, \pm 1$.

что обозначается соответственно буквами e и o. Так как свойства симметрии для всех трех осей не независимы, то достаточно знать симметрию по отношению только к двум осям; в системе обозначений через K этими осями являются оси a и c. Симметричность или антисимметричность волновых функций может быть указана (кроме букв e и o). с помощью знаков «+», или «−», являющихся более старыми обозначениями. В этом случае оси обозначаются в обратном порядке c, a. К сожалению, вышеприведенное обозначение e, o соответствует как раз обратному порядку

осей. Обычные правила отбора $\Delta J = 0, \pm 1$ для дипольного излучения вращающегося тела справедливы и для асимметричного волчка.

Если дипольный момент молекулы не совпадает по направлению ни с одной из главных осей, то он может быть разложен на составляющие вдоль главных осей, а разрешенными переходами будут все те переходы, которые разрешены для каждой из компонент, согласно табл. 19. Таким образом, если дипольный момент имеет не равные нулю компоненты вдоль каждой из трех осей, то все переходы, удовлетворяющие общему правилу отбора $\Delta J = 0, \pm 1$, будут разрешены.

Матричные элементы дипольного момента. Для оценки интенсивностей переходов необходимо найти матричные элементы дипольного момента. Компонента матричного элемента вдоль оси z для перехода $j \leftarrow i$ равна

$$\mu_z = \mu_a \int \cos(az)\,\psi_i\psi_j^*\,d\tau + \mu_b \int \cos(bz)\,\psi_i\psi_j^*\,d\tau + \mu_c \int \cos(cz)\,\varphi_i\psi_j^*\,d\tau, \quad (4.15)$$

где μ_a, μ_b, μ_c — компоненты дипольного момента вдоль трех главных осей молекулы, а $\cos(az)$, $\cos(bz)$, $\cos(cz)$ — косинусы углов между главными осями и осью z, фиксированной в пространстве. Для вычисления интегралов в (4.15) необходимо знание волновых функций асимметричного волчка. Ниже обсуждается вид этих волновых функций, хотя в явном виде они не приводятся.

Волновые функции ψ_{JKM} для сплющенного или вытянутого симметричных волчков образуют полную систему функций, с помощью которой могут быть разложены волновые функции асимметричного волчка,

$$\psi_{J\,K_{-1}K_1M} = \sum_{J'} \sum_{K} \sum_{M'} a_{J'KM'}\,\psi_{J'KM'}, \quad (4.16)$$

где $a_{J'KM'}$ — соответствующие численные коэффициенты. Так как полный момент количества движения J и его проекция M на ось, фиксированную в пространстве, являются «хорошими» квантовыми числами для любой асимметрии и поэтому каждое состояние должно характеризоваться только одним значением J и M, то $J' = J$ и $M' = M$ и выражение (4.16) преобразуется к следующему:

$$\psi_{J\,K_{-1}K_1M} = \sum_{K} a_{JKM}\,\psi_{JKM}. \quad (4.17)$$

Волновые функции вытянутого симметричного волчка более удобны в случае, когда асимметричный волчок близок к вытянутому, а волновые функции сплющенного волчка более удобны, когда асимметричный волчок ближе к сплющенному волчку.

Так как функции $\psi_{J\,K_{-1}K_1M}$ должны быть, как это было показано выше, либо симметричными, либо антисимметричными по отношению к повороту на 180°, то, следовательно, и в сумме (4.17) должны быть члены только с четными или только с нечетными значениями K. Следовательно, разложение по волновым функциям вытянутого волчка имеет вид

$$\psi_{J\,K_{-1}K_1M} = \sum_{K=K_{-1}\pm 2n} a_{JKM}\,\psi_{JKM}, \quad (4.18)$$

где n — целое число. Энергия зависит от коэффициентов a_{JKM}, ибо последние характеризуют вероятность вращения с значениями моментов J и K. Но так как энергия не зависит от M (проекции J на какое-либо направление в пространстве), то и коэффициенты a_{JKM} должны быть независимыми от квантового числа M. Поэтому коэффициенты a_{JKM} в (4.17) и (4.18) могут быть обозначены просто как a_{JK}.

Коэффициенты a_{JK} могут быть вычислены (см., например, работу Найта и Фелда [405]), но, за исключением некоторых частных случаев, для них не могут быть получены простые явные выражения.

Из (4.18) следует, что матричные элементы для асимметричного волчка могут быть получены из матричных элементов симметричного волчка.

В случае слегка асимметричного волчка сумма вида (4.18) сводится к одному члену и матричные элементы с достаточной точностью совпадают с матричными элементами симметричного волчка.

Дипольные матричные элементы симметричного волчка могут быть представлены в виде произведения нескольких сомножителей (Каррара, Ломбардини, Чине, Саккони [381]):

$$\mu_g = \mu\varphi_{JJ'}\varphi_{JKJ'K'}\varphi_{JMJ'M'}, \tag{4.19}$$

где μ — дипольный момент молекулы или его составляющая вдоль одной из главных осей. Величины φ, которые могут быть названы множителями матричных элементов направляющих косинусов в (4.15), зависят от вращательных квантовых чисел, обозначенных соответствующими индексами. Величины φ зависят также от значения μ_g, которое было уже определено, и от направления дипольного момента. Значения величин φ приведены в табл. 20.

Из этой таблицы можно получить значения матричных элементов дипольного момента симметричного волчка для переходов между состояниями с определенными M, а из этих значений в свою очередь можно вычислить средний квадрат матричного элемента $|\mu_{ij}|^2$, как он был определен в (3.40) — (3.42). Ненадежным, но иногда полезным методом оценки интенсивности для асимметричного волчка является интерполяция между интенсивностями соответствующих переходов для сплющенного и вытянутого симметричных волчков. Лайд [780] выразил матричные элементы дипольного момента для слегка асимметричного волчка через матричные элементы симметричного волчка и поправочный член, пропорциональный асимметрии. Приложение V содержит численные значения величин интенсивностей, выраженных как функции параметра асимметрии для наиболее важных переходов $J \leqslant 12$ (Кросс, Хайнер и Кинг [136]).

В табл. 21 приведены некоторые переходы, разрешенные для асимметричного волчка. Изменения псевдоквантовых чисел K_{-1} и K_1 обозначены числами, причем знак минус перед числом соответствует отрицательному изменению K_{-1} или K_1. Индексы a, b и c обозначают компоненты дипольного момента молекулы вдоль осей наименьшего, среднего и наибольшего момента инерции соответственно. Если дипольный момент не совпадает по направлению ни с одной из главных осей, то разрешены все возможные изменения ΔK_{-1} и ΔK_1, кроме случая, когда оба эти изменения четны (ср. табл. 19). Любой переход обусловлен только одной компонентой дипольного момента μ_a, μ_b или μ_c.

Интенсивности линий поглощения асимметричного волчка характеризуются основной формулой (1.59) или (13.19). Матричный элемент $|\mu_{ij}|^2$ в этих выражениях представляет собой сумму $\sum_{M'}(\mu_x^2+\mu_y^2+\mu_z^2)$ для произвольно выбранного направления в молекуле, которое характеризуется с помощью M — проекции J на фиксированную ось. Как было показано в гл. 1, эта сумма не зависит от M, а поэтому на основании сохранения теплового равновесия сумма $|\mu_{ij}|^2$ для состояний со всеми M перехода $J' \leftarrow J$ должна быть равна соответствующей сумме для состояний со всеми M' перехода $J' \rightarrow J$. Так как имеется $(2J+1)$ состояний с различными M, то

$$(2J+1)\,|\mu_{J'\leftarrow J}|^2 = (2J'+1)\,|\mu_{J'\rightarrow J}|^2. \tag{4.20}$$

Здесь состояния $J_{K_{-1}K_1}$ и $J'_{K'_{-1}K'_1}$ обозначены более кратко через J и J'. Таким образом, величина, табулированная в Приложении V, может быть названа силой перехода

$${}^xS_{JJ'} = (2J+1)\frac{|\mu_{J'\leftarrow J}|^2}{\mu^2}. \tag{4.21}$$

Таблица 20

Значения множителей матричных элементов направляющих косинусов [1])

Множитель матричного элемента	Значение J'		
	$J+1$	J	$J-1$
$\varphi_{JJ'}$	$[4(J+1)\sqrt{(2J+1)(2J+3)}]^{-1}$	$[4J(J+1)]^{-1}$	$[4J\sqrt{4J^2-1}]^{-1}$
$(\varphi_a)_{JKJ'K}$	$2\sqrt{(J+1)^2-K^2}$	$2K$	$-2\sqrt{J^2-K^2}$
$(\varphi_b$ или $\pm i\varphi_c)_{J,\,K,\,J',\,K\pm1}$	$\mp\sqrt{(J\pm K+1)(J\pm K+2)}$	$\sqrt{(J\mp K)(J\pm K+1)}$	$\pm\sqrt{(J\mp K)(J\mp K-1)}$
$(\varphi_z)_{JMJ'M}$	$2\sqrt{(J+1)^2-M^2}$	$2M$	$-2\sqrt{J^2-M^2}$
$(\varphi_x$ или $\mp i\varphi_y)_{J,\,M,\,J',\,M\pm1}$	$\mp\sqrt{(J\pm M+1)(J\pm M+2)}$	$\sqrt{(J\mp M)(J\pm M+1)}$	$\pm\sqrt{(J\mp M)(J\mp M-1)}$

[1]) Матричный элемент дипольного момента равен $\mu\varphi_{JJ'}\varphi_{JKJ'K'}\varphi_{JMJ'M'}$. Индекс a относится к случаю, когда дипольный момент направлен вдоль молекулярной оси, а индексы b или c — к случаю, когда дипольный момент направлен перпендикулярно молекулярной оси. Индексы x, y, z относятся к μ_x, μ_y, μ_z, которые соответствуют поляризации вдоль направлений x, y, z соответственно. Выбор фазы соответствует выбору, сделанному Кондоном и Шортли [64]. Приведенные матричные элементы соответствуют вытянутому симметричному волчку (ось симметрии является осью a). Для сплющенного волчка φ_a должно быть заменено на φ_c, φ_c на φ_b, а φ_b на φ_a.

Таблица 21

Разрешенные переходы между уровнями асимметричного волчка для малых значений J [1])

	$0_{0,0}$	$1_{0,1}$	$1_{1,1}$	$1_{1,0}$	$2_{0,2}$	$2_{1,2}$	$2_{1,1}$	$2_{2,1}$	$2_{2,0}$	$3_{0,3}$	$3_{1,3}$	$3_{1,2}$	$3_{2,2}$	$3_{2,1}$	$3_{3,1}$	$3_{3,0}$
$0_{0,0}$	—	$^{a}0,1$	$^{b}1,1$	$^{c}1,0$												
$1_{0,1}$	$^{a}0,-1$	—	$^{c}1,0$	$^{b}1,-1$	$^{a}0,1$	$^{b}1,1$	$^{c}1,0$	—	$^{a}2,-1$							
$1_{1,1}$	$^{b}-1,-1$	$^{c}-1,0$	—	$^{a}0,-1$	$^{b}-1,1$	$^{a}0,1$	—	$^{c}1,0$	$^{b}1,-1$							
$1_{1,0}$	$^{c}-1,0$	$^{b}-1,1$	$^{a}0,1$	—	$^{c}-1,2$	—	$^{a}0,1$	$^{b}1,1$	$^{c}1,0$							
$2_{0,2}$		$^{a}0,-1$	$^{b}1,-1$	$^{c}1,-2$	—	$^{c}1,0$	$^{b}1,-1$	$^{a}2,-1$	—	$^{a}0,1$	$^{b}1,1$	$^{c}1,0$	—	$^{a}2,-1$	$^{b}3,-1$	$^{c}3,-2$
$2_{1,2}$		$^{b}-1,-1$	$^{a}0,-1$	—	$^{c}-1,0$	—	$^{a}0,-1$	$^{b}1,-1$	$^{c}1,-2$	$^{b}-1,1$	$^{a}0,1$	—	$^{c}1,0$	$^{b}1,-1$	$^{a}2,-1$	—
$2_{1,1}$		$^{c}-1,0$	—	$^{a}0,-1$	$^{b}-1,1$	$^{a}0,1$	—	$^{c}1,0$	$^{b}1,-1$	$^{c}-1,2$	—	$^{a}0,1$	$^{b}1,1$	$^{c}1,0$	—	$^{a}2,-1$
$2_{2,1}$		—	$^{c}-1,0$	$^{b}-1,-1$	$^{a}-2,1$	$^{b}-1,1$	$^{c}-1,0$	—	$^{a}0,-1$	—	$^{c}-1,2$	$^{b}-1,1$	$^{a}0,1$	—	$^{c}1,0$	$^{b}1,-1$
$2_{2,0}$		$^{a}-2,1$	$^{b}-1,1$	$^{c}-1,0$	—	$^{c}-1,2$	$^{b}-1,1$	$^{a}0,1$	—	$^{a}-2,3$	$^{b}-1,3$	$^{c}-1,2$	—	$^{a}0,1$	$^{b}1,1$	$^{c}1,0$
$3_{0,3}$					$^{a}0,-1$	$^{b}1,-1$	$^{c}1,-2$	—	$^{a}2,-3$	—	$^{c}1,0$	$^{b}1,-1$	$^{a}2,-1$	—	$^{c}3,-2$	$^{b}3,-3$
$3_{1,3}$					$^{b}-1,-1$	$^{a}0,-1$	—	$^{c}1,-2$	$^{b}1,-3$	$^{c}-1,0$	—	$^{a}0,-1$	$^{b}1,-1$	$^{c}1,-2$	—	$^{a}2,-3$
$3_{1,2}$					$^{c}-1,0$	—	$^{a}0,-1$	$^{b}1,1$	$^{c}1,-2$	$^{b}-1,1$	$^{a}0,1$	—	$^{c}1,0$	$^{b}1,-1$	$^{a}2,-1$	—
$3_{2,2}$					—	$^{c}-1,0$	$^{b}-1,-1$	$^{a}0,-1$	—	$^{a}-2,1$	$^{b}-1,1$	$^{c}-1,0$	—	$^{a}0,-1$	$^{b}1,-1$	$^{c}1,-2$
$3_{2,1}$					$^{a}-2,1$	$^{b}-1,1$	$^{c}-1,0$	—	$^{a}0,-1$	—	$^{c}-1,2$	$^{b}-1,1$	$^{a}0,1$	—	$^{c}1,0$	$^{b}1,-1$
$3_{3,1}$					$^{b}-3,1$	$^{a}-2,1$	—	$^{c}-1,0$	$^{b}-1,-1$	$^{c}-3,2$	—	$^{a}-2,1$	$^{b}-1,1$	$^{c}-1,0$	—	$^{a}0,-1$
$3_{3,0}$					$^{c}-3,2$	—	$^{a}-2,1$	$^{b}-1,1$	$^{c}-1,0$	$^{b}-3,3$	$^{a}-2,3$	—	$^{c}-1,2$	$^{b}-1,1$	$^{a}0,1$	—

1) Числа показывают изменения K_{-1} и K_1. Буквенные индексы обозначают ось, вдоль которой должна быть направлена компонента дипольного момента для осуществления данного перехода. Так $^{a}2,-1$ соответствует компоненте дипольного момента, направленной вдоль оси наименьшего момента инерции и $\Delta K_{-1}=2$, $\Delta K_1=-1$.

Индекс x обозначает главную ось, параллельную дипольному моменту μ, вызывающему переход, и, следовательно, принимает значения a, b или c. Величина $|\mu_{ij}|^2$, необходимая для определения коэффициента поглощения линии, согласно выражению (13.19), может быть легко получена из Приложения V, ибо

$$|\mu_{ij}|^2 = \frac{\mu^2 S}{2J+1}, \tag{4.22}$$

где μ является компонентой дипольного момента, вызывающего переход, а J относится к низшему уровню.

Из соотношения (4.20) следует, что если ${}^{x}S_{JJ}$ табулировано для перехода $J_{K_{-1}K_1} \leftarrow J'_{K'_{-1}K'_1}$, то силу обратного перехода можно сразу определить, так как

$${}^{\varkappa}S_{J_{kl}J'_{mn}}(\varkappa) = {}^{x}S_{J'_{mn}J_{kl}}(\varkappa). \tag{4.23}$$

Здесь k, l, m и n представляют собой значения K_{-1} и K_1 и, кроме того, отмечена зависимость S от параметра асимметрии $\varkappa$. Можно также показать, что

$${}^{x}S_{J_{kl}J'_{mn}}(\varkappa) = {}^{x'}S_{J_{lk}J'_{nm}}(-\varkappa). \tag{4.24}$$

Это равенство означает, что сила перехода $J'_{mn} \leftarrow J_{kl}$ для волчка с параметром асимметрии $\varkappa$ равна силе так называемого «обратного» перехода $J'_{nm} \leftarrow J_{kl}$ для волчка с равным, но противоположным по знаку параметром асимметрии. Уравнение (4.23) подобно уравнениям (4.11), которые связывают величины энергий для положительных и отрицательных значений $\varkappa$. Заметим, что компонента дипольного момента в (4.24) для «обратного» перехода может быть другой. Если в первом переходе компонента дипольного момента направлена вдоль оси a, то в «обратном» переходе она будет направлена вдоль оси c, и наоборот. Однако если в первом переходе дипольный момент направлен вдоль оси b, то в «обратном» переходе он также будет направлен вдоль оси b.

Во вращательно-колебательных спектрах, которые наблюдаются в инфракрасной области, группы переходов вида $J-1 \leftarrow J$, $J \leftarrow J$ и $J+1 \leftarrow J$ часто соответствуют особым частям, или ветвям, спектра и называются соответственно P-, Q- и R-ветвями. Эти три типа переходов смешиваются в чистом вращательном спектре, который наблюдается в сверхвысокочастотном диапазоне. Обозначение P-, Q- и R-ветвей для переходов с ΔJ,

Таблица 22

Наиболее интенсивные переходы в спектре асимметричного волчка

Переходы, близкие к переходам сплющенного и вытянутого симметричных волчков				Переходы, запрещенные в первом порядке			
${}^{c}Q_{1,0}$	${}^{c}Q_{-1,0}$	${}^{a}Q_{0,1}$	${}^{a}Q_{0,-1}$	${}^{c}Q_{-3,2}$	${}^{c}Q_{3,-2}$	${}^{a}Q_{2,-3}$	${}^{a}Q_{-2,3}$
${}^{c}R_{1,0}$	${}^{c}P_{-1\,0}$	${}^{a}R_{0,-}$	${}^{a}P_{0,-1}$	${}^{c}Q_{-3,4}$	${}^{c}Q_{3,-4}$	${}^{a}Q_{4,-3}$	${}^{a}Q_{-4,3}$
${}^{c}Q^{*}_{-1,2}$	${}^{c}Q^{*}_{1,-2}$	${}^{a}Q^{**}_{2,-1}$	${}^{a}Q^{**}_{-2,1}$	${}^{c}R_{3,-2}$	${}^{c}P_{-3,2}$	${}^{a}R_{-2,3}$	${}^{a}P_{2,-3}$
${}^{c}R^{*}_{-1,2}$	${}^{c}P^{*}_{1,-2}$	${}^{a}R^{**}_{2,-1}$	${}^{a}P^{**}_{-2,1}$	${}^{c}R_{-3,4}$	${}^{c}P_{3,-4}$	${}^{a}R_{4,-3}$	${}^{a}P_{-4,3}$
${}^{b}Q_{-1,1}$	${}^{b}Q_{1,-1}$	${}^{b}Q_{1,-1}$	${}^{b}Q_{-1,1}$	${}^{c}R_{-3,4}$	${}^{c}P_{3,-4}$	${}^{a}R_{4,-3}$	${}^{a}P_{-4,3}$
${}^{b}R_{1,1}$	${}^{b}P_{-1,-1}$	${}^{b}R_{1,1}$	${}^{b}P_{-1,-1}$	${}^{b}Q_{-3,3}$	${}^{b}Q_{3,-3}$	${}^{b}Q_{3,-3}$	${}^{b}Q_{-3,3}$
${}^{b}R^{*}_{-1,3}$	${}^{b}P^{*}_{1,-3}$	${}^{b}R^{**}_{3,-1}$	${}^{b}P^{**}_{-3,1}$	${}^{b}R_{-3,3}$	${}^{b}P_{3,-3}$	${}^{b}R_{3,-3}$	${}^{b}P_{-3,3}$
				${}^{b}R_{-3,5}$	${}^{b}P_{3,-5}$	${}^{b}R_{5,-3}$	${}^{b}P_{-5,3}$

* Только вытянутый волчок.
** Только сплющенный волчок.

равным -1, 0 или $+1$ соответственно, все же употребляется для удобства при классификации переходов. Типы переходов, приведенные в порядке, приблизительно соответствующем их интенсивности, даны в табл. 22. Переходы, названные «запрещенными», запрещены только для симметричных волчков, однако и для асимметричного волчка они будут слабы (Кросс, Хайнер, Кинг [136]). Совсем слабые, или еще более запрещенные, переходы соответствуют бóльшим изменением K_{-1} или K_1, однако они не включены в табл. 22.

В Приложении V содержатся силы переходов различных типов, приведенных в табл. 22 в том же порядке. Благодаря соотношениям (4.23) и (4.24) сила переходов четырех различных типов

$$^{x}S_{J_{kl}J'_{mn}}(\varkappa),\quad ^{x}S_{J'_{mn}J_{kl}}(\varkappa),\quad ^{x'}S_{J_{lk}J'_{nm}}(-\varkappa),\quad ^{x'}S_{J'_{nm}J_{lk}}(-\varkappa)$$

приводится в таблице в одном месте. Силы переходов даны для следующих значений $\varkappa$: 1; 0,5; 0; $-0{,}5$ и -1. Для промежуточных значений $\varkappa$ сила переходов может быть получена путем интерполяции.

Интенсивности линий поглощений. Интенсивность поглощения зависит не только от величины $|\mu_{ij}|^2$, но и от относительного числа f молекул, находящихся в основном состоянии данного перехода. Если пренебречь влиянием ядерного спина, то f может быть выражено, как и раньше (стр. 29,30), а именно:

$$f = f_{J K_{-1} K_1} f_v,$$

где

$$f_{J K_{-1} K_1} = \frac{(2J+1)\, e^{-\frac{W_{J K_{-1} K_1}}{kT}}}{\sum_J (2J+1)\, e^{-\frac{W_{J K_{-1} K_1}}{kT}}}, \tag{4.25}$$

$$f_v = e^{-W_v/kT} \prod_n (1 - e^{-h\omega_n/kT})^{-dn}. \tag{4.26}$$

Здесь $W_{J K_{-1} K_1}$ — вращательная, а W_v — колебательная энергии. Если температура достаточно высока и $kT/h \gg A$, то

$$\sum_J (2J+1)\, e^{-\frac{W_{J K_{-1} K_1}}{kT}} = \sqrt{\frac{\pi}{ABC}\left(\frac{kT}{h}\right)^3}, \tag{4.27}$$

где A, B и C — вращательные постоянные, выраженные в герцах. Лучшее приближение для функции распределения дано Гордоном [56]. Однако при температурах, больших 100° К, приближение (4.27) приводит в случае всех известных газов к ошибке, меньшей 2%.

До сих пор при рассмотрении асимметричного волчка мы пренебрегали влиянием центробежного возмущения. При точном определении функции распределения это влияние необходимо учитывать. Получающаяся при этом поправка может достигать 1%. Следовательно, если требуется точность больше той, которая дается выражением (4.27), то должна быть сделана более тщательная оценка функции распределения, с учетом центробежного возмущения.

Хотя при высоких температурах знаменатель в выражении (4.25) можно заменить приближенным выражением, однако не всегда можно считать, что экспонента в этом знаменателе приближенно равна единице. Для симметричной молекулы только низшие вращательные состояния дают переходы, лежащие в сверхвысокочастотном диапазоне; в этом случае $W_{JK} \ll kT$ и множитель $e^{-W_{JK}/kT}$ вполне может быть заменен единицей.

Однако в случае молекулы типа асимметричного волчка переходы, находящиеся в сверхвысокочастотном диапазоне, могут происходить между уровнями, каждый из которых имеет весьма большую вращательную энергию; следовательно, соответствующий множитель иногда может быть значительно меньше единицы и поэтому должен быть сохранен.

Без учета влияния ядерного спина максимальный коэффициент поглощения для переходов асимметричного волчка в сверхвысокочастотном диапазоне, исходя из (4.25), (4.27) и (13.19), будет равен

$$\gamma_{\text{макс}} = \frac{8\pi h N f_v}{3c\,(kT)^2}\sqrt{\frac{\pi h ABC}{kT}}\,e^{-\frac{W_{J K_{-1} K_1}}{kT}}(2J+1)\,|\mu_{ij}|^2\,\frac{\nu^2}{\Delta\nu}, \qquad (4.28)$$

где все величины выражены в системе CGS или в электростатических единицах. Произведение $(2J+1)\,|\mu_{ij}|^2$ есть как раз $\mu_x^2\,{}^xS_{J_{kl}J'_{mn}}$, т. е. квадрат соответствующей компоненты дипольного момента, умноженный на число, взятое из таблиц Приложения V. Полагая $T = 300°$ K и подставляя значения универсальных постоянных, находим

$$\gamma_{\text{макс}} = 2{,}46\cdot 10^{-20} f_v \sqrt{ABC}\,e^{-\frac{W_{J K_{-1} K_1}}{kT}}(2J+1)\,|\mu_{ij}|^2\,\frac{\nu^2}{\Delta\nu}. \qquad (4.29)$$

Влияние ядерного спина и статистики. Если в молекуле имеются два эквивалентных ядра, т. е. два ядра, принадлежащих к одинаковому изотопу одного и того же элемента и имеющих совершенно одинаковое молекулярное окружение, то на населенность молекулярных состояний и, следовательно, на интенсивности переходов будут влиять ядерный спин и статистика. В этом случае молекула обладает осью симметрии второго порядка и координаты двух эквивалентных ядер переходят друг в друга при повороте на 180° вокруг оси симметрии или при инверсии и повороте на 180° вокруг любой оси. В молекуле типа асимметричного волчка не может быть больше двух эквивалентных ядер, так как в противном случае молекула имела бы ось симметрии по крайней мере третьего порядка и, таким образом, была бы симметричным волчком (ср. гл. 3, § 1). Однако молекула может иметь более чем одну пару эквивалентных ядер.

Чтобы избежать усложнения, связанного с инверсией, рассмотрим сначала плоскую молекулу. Молекулы H_2O, NO_2 и H_2CO являются примером молекул этого типа. Если плоская молекула имеет два эквивалентных ядра, то она обладает осью симметрии, которая лежит в плоскости молекулы и является перпендикуляром, делящим пополам отрезок прямой, соединяющей два эквивалентных ядра. Эта ось симметрии должна быть главной осью эллипсоида инерции (см. гл. 3, § 1); поворот вокруг нее на 180° переставляет оба эквивалентных ядра. Если эти ядра подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, то перемена пространственных и спиновых координат должна оставить волновую функцию неизменной; если же ядра подчиняются статистике Ферми — Дирака, то волновая функция должна изменить знак (ср. стр. 73).

Волновая функция может быть записана в виде произведения вращательной и ядерной спиновых функций:

$$\psi = \psi_{J K_{-1} K_1}\psi_N \qquad (4.30)$$

Свойства симметрии вращательной функции были уже рассмотрены.

Обозначим спиновую функцию первого ядра со спином I через $\sigma_m(1)$, где m — проекция I на ось, фиксированную в пространстве, причем эта проекция может принимать $2I+1$ значений I, $I-1$, $I-2$, ..., $-I$. Пусть точно так же $\sigma_{m'}(2)$ будет обозначать спиновую функцию второго ядра, а $\sigma_m(1)\sigma_{m'}(2)$ — спиновую функцию двух ядер. При этом имеется $(2I+1)^2$

таких различных комбинаций. В $(2I+1)$ случаях, когда $m=m'$, функция $\sigma_m(1)\sigma_{m'}(2)$ будет симметрична по отношению к перестановке спиновых координат первого и второго ядер. Если $m\neq m'$, то эта функция не будет ни симметричной, ни антисимметричной, но из подобных функций можно образовать равное число симметричных и антисимметричных функций вида

$$\sigma_m(1)\sigma_{m'}(2)+\sigma_m(2)\sigma_{m'}(1) \quad \text{(симметричная функция)},$$

$$\sigma_m(1)\sigma_{m'}(2)-\sigma_m(2)\sigma_{m'}(1) \quad \text{(антисимметричная функция)}.$$

Всего имеется $[(2I+1)^2-(2I+1)]/2$ функций каждого типа, так что полное число симметричных спиновых волновых функций становится равным

$$n_{\text{сим.}}=(2I+1)(I+1), \tag{4.31а}$$

а антисимметричных волновых функций

$$n_{\text{антисим.}}=(2I+1)I. \tag{4.31б}$$

Поворот молекулы на 180° вокруг оси симметрии и перестановка спиновых координат двух одинаковых ядер эквивалентны перестановке всех координат этих двух ядер. Следовательно, если ядра подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, то симметричная спиновая функция должна использоваться вместе с вращательной функцией, симметричной по отношению к вращению вокруг оси симметрии, а антисимметричная спиновая функция — вместе с антисимметричной вращательной функцией. Отношение чисел спиновых состояний, или статистический вес симметричных уровней относительно антисимметричных при вращении на 180° вокруг оси симметрии, равно, согласно (4.31), для статистики Бозе — Эйнштейна

$$\frac{I+1}{I}, \tag{4.32а}$$

а для статистики Ферми — Дирака

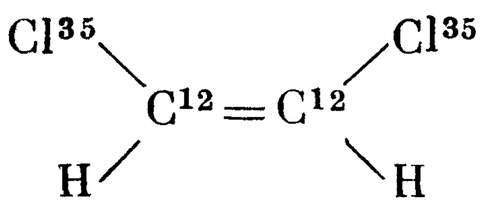
$$\frac{I}{I+1}. \tag{4.32б}$$

Так как ось симметрии молекулы в рассматриваемом случае является главной осью инерции, то данные в табл. 18 показывают поведение $\psi_{JK_{-1}K_1}$ по отношению к повороту на 180° вокруг этой оси. В табл. 23 для различных случаев приведен статистический вес, связанный с ядерным спином. Таким образом, выражение (4.25), определяющее относительное число молекул, в данном вращательном состоянии в случае молекул с двумя эквивалентными атомами может быть изменено с помощью умножения вероятности каждого состояния на множитель статистического веса каждого ядра из равенства (4.31) или из табл. 23. Следовательно, важно лишь отношение статистических весов обоих типов состояний. Статистический вес, обусловленный ядерным спином, может быть принят равным 1 для более населенных состояний и $I/(I+1)$ — для других. При этом функция распределения [знаменатель в (4.25)] умножается на $(2I+1)/[2(I+1)]$.

Если в молекуле имеется более чем одна пара эквивалентных ядер, то необходимо учитывать свойства симметрии каждой пары. Примером является молекула $CH_2Cl_2^{35}$, которая не является плоской, хотя инверсией в ней (которая будет рассмотрена ниже) можно пренебречь. Эта молекула имеет ось симметрии второго порядка, что приводит к одновременной перестановке положений обоих ядер водорода и обоих ядер хлора. Пусть ядра водорода имеют S_1 симметричных спиновых функций и A_1 антисимметричных. Аналогично пусть ядра хлора имеют S_2 симметричных функций и A_2 антисимметричных. Произведение спиновых функций ядер водорода и хлора дает $S_1S_2+A_1A_2$ симметричных и $S_1A_2+S_2A_1$ антисимметричных полных спиновых функций. Тогда, полагая спины обоих различных ядер равными

Таблица 23

Статистические веса молекул с эквивалентными ядрами

Молекула	Симметричные уровни[1])	Статистический вес	Антисимметричные уровни[1])	Статистический вес
H_2O	*ee*, *oo*	1	*eo*, *oe*	3
D_2O	*ee*, *oo*	6	*eo*, *oe*	3
H_2CO, H_2C_2O	*ee*, *eo*	1	*oe*, *oo*	3
D_2CO, D_2C_2O	*ee*, *eo*	6	*oe* *oo*	3
NO_2^{16}, SO_2^{16}	*ee*, *oo*	1	*eo*, *oe*	0
$H_2C^{12}-C^{12}H_2$ $\backslash O /$	*ee*, *oo*	10	*eo*, *oe*	6
CH_2F_2, $H_2C=CF_2$	*ee*, *eo*	10	*oe*, *oo*	6
$D_2C^{12}-C^{12}D_2$ $\backslash O /$	*ee*, *oo*	45	*eo*, *oe*	36
CD_2F_2, $D_2C=CF_2$	*ee*, *eo*	15	*oe*, *oo*	21
$H_2C^{13}-C^{13}H_2$ $\backslash O /$	*ee*, *oo*	28	*eo*, *oe*	36
$CH_2Cl_2^{35}$	*ee*, *oo*	36	*eo*, *oe*	28
	*ee*, *oo*	36	*eo*, *oe*	28
$CD_2Cl_2^{35}$	*ee*, *oo*	66	*eo*, *oe*	78
NDH_2	*ee*, *oo*	1	*eo*, *oe*	3
	(низший инверсионный уровень) или *eo*, *oe* (высший инверсионный уровень)		(низший инверсионный уровень) или *ee*, *oo* высший инверсионный уровень)	

[1]) Вращательные уровни характеризуются четностью индексов $K_{-1}K_1$.

I_1 и I_2, получаем из (4.31)

$$n_{\text{сим.}} = (2I_1+1)(2I_2+1)(2I_1I_2+I_1+I_2+1), \tag{4.33а}$$

$$n_{\text{антисим.}} = (2I_1+1)(2I_2+1)(2I_1I_2+I_1+I_2). \tag{4.33б}$$

Оба типа ядер H и Cl^{35} подчиняются статистике Ферми — Дирака, и перестановка обеих пар ядер оставляет волновую функцию неизменной; следовательно, полная спиновая волновая функция должна употребляться с симметричной вращательной функцией. Получающиеся статистические веса приведены в табл. 23.

Другие случаи наличия более чем одной пары симметричных ядер могут быть рассмотрены подобным же образом. Вообще для молекулы с n парами одинаковых ядер число симметричных спиновых функций определяется выражением

$$n_{\text{сим.}} = \frac{1}{2}\left[\prod_{i=1}(2I_i+1)\right]\left[\prod_{i=1}^{n}(2I_i+1)+1\right], \tag{4.34а}$$

а число антисимметричных функций —

$$n_{\text{а т и сим.}} = \frac{1}{2}\left[\prod_{i=1}^{n}(2I_i+1)\right]\left[\prod_{i=1}^{n}(2I_i+1)-1\right]. \tag{4.34б}$$

Если молекула имеет ось симметрии второго порядка и n пар ядер меняются местами при повороте на 180° вокруг этой оси, то отношение интенсивностей вращательных уровней с четными и нечетными K дается выражениями (4.34).

§ 3. ЦЕНТРОБЕЖНОЕ ВОЗМУЩЕНИЕ

Центробежное возмущение играет гораздо бóльшую роль в спектре асимметричного волчка, чем в спектре симметричного волчка. В случае симметричного волчка центробежное возмущение вызывает очень малый сдвиг вращательных частот, порядка 1 *мгц* или менее, в то время как в спектре некоторых асимметричных волчков центробежное возмущение вызывает сдвиг вращательных частот на несколько сот мегагерц. Это объясняется тем, что переходы у молекул типа асимметричного волчка в сверхвысокочастотном диапазоне могут происходить между состояниями с большими значениями полного момента количества движения и с очень большими вращательными энергиями. В легких молекулах типа симметричного волчка обычно наблюдаются переходы между состояниями с довольно малыми J. У тяжелых же симметричных молекул, которые имеют сверхвысокочастотный спектр благодаря переходам с высшими J, момент инерции настолько велик, что вращательная энергия в этих состояниях мала.

Рассмотрим в качестве примера асимметричный волчок SO_2, вращательные постоянные которого лежат между 8000 и 80 000 *мгц*. Если бы эта молекула была линейной, то переходы, включающие малые J, как, например, $J=2$, попали бы в диапазон 24 000 *мгц* («K-полосу»). Однако в реальном спектре в интервале между 20 000 и 30 000 *мгц* идентифицированы переходы с J, заключенными между 3 и 35 (Сирветц [690]). Кроме того, в этом диапазоне обнаружено много других переходов, которые, по-видимому, относятся к еще бóльшим J. Вращательная энергия для $J=35$ имеет величины порядка 1000 $см^{-1}$, или $3\cdot10^7$ *мгц*. Хотя центробежное возмущение составляет малую часть вращательной энергии, однако для $J=35$ оно достигает величины 0,3 $см^{-1}$, или 10^4 *мгц*, и, следовательно, вызывает очень большой сдвиг наблюдаемой линии. Поэтому для

интерпретации сверхвысокочастотного спектра SO_2 необходимо точно знать величину центробежного возмущения.

Еще более ярким примером могут служить легкие молекулы H_2O и HDO. В переходе $6_{-5} \leftarrow 5_{-1}$ молекулы H_2O, лежащем на частоте 22 235 *мгц*, участвуют уровни с вращательной энергией порядка 500 $см^{-1}$, или $1{,}5 \cdot 10^7$ *мгц*, хотя J равно всего лишь 5 или 6. Для состояния молекулы H_2O с $J = 11$ поправка на центробежное возмущение достигает 9% от полной вращательной энергии, т. е. 280 $см^{-1}$ (Рандалл, Деннисон, Гинзбург и Вебер [92]). Переходы между этими уровнями лежат в инфракрасной области. Необходимо отметить, что для всех молекул, кроме самых легких, обычно можно найти вращательные переходы с малыми значениями момента J, частоты которых смещены за счет центробежного возмущения на величину не более нескольких мегагерц. Поэтому обычно моменты инерции и параметры асимметричных волчков могут быть получены с необходимой точностью без учета центробежного возмущения. Более того, даже когда центробежное возмущение значительно, полный сдвиг частоты, вызванный этим возмущением, для переходов, происходящих между состояниями с близкими по величине моментами, будет не очень велик.

Чтобы представить себе, от каких параметров зависит центробежное возмущение, рассмотрим сначала молекулу, которая вращается только вокруг одной оси, так что классическое выражение для ее вращательной энергии будет иметь вид

$$W = \frac{1}{2I} P^2, \tag{4.35}$$

где I — момент инерции, а P — момент количества движения. Предположим, что I зависит от одной координаты R. Тогда центробежная сила, стремящаяся увеличить R, будет равна

$$F = -\frac{\partial W}{\partial R} = -\frac{1}{2} P^2 \frac{\partial (1/I)}{\partial R}. \tag{4.36}$$

В результате R изменяется на малую величину ΔR и возвращающая сила $k\Delta R$ будет равна F. Следовательно,

$$\Delta R = -\frac{1}{2} \frac{P^2}{k} \frac{\partial (1/I)}{\partial R}. \tag{4.37}$$

Происходящее при этом изменение энергии вращения равно

$$\Delta W_P = \frac{1}{2} P^2 \frac{\partial (1/I)}{\partial R} \Delta R = -\frac{1}{4} \frac{P^4}{k} \left[\frac{\partial (1/I)}{\partial R} \right]^2. \tag{4.38}$$

Кроме того, в результате смещения на ΔR молекула приобретает потенциальную энергию, равную

$$\Delta W_k = \frac{1}{2} k (\Delta R)^2 = \frac{1}{8} \frac{P^4}{k} \left[\frac{\partial (1/I)}{\partial R} \right]^2. \tag{4.39}$$

Объединяя (4.38) и (4.39), находим полное изменение энергии за счет центробежного возмущения

$$\Delta W = -\frac{1}{8} \frac{P^4}{k} \left[\frac{\partial (1/I)}{\partial R} \right]^2. \tag{4.40}$$

Отсюда можно видеть, что центробежное возмущение всегда уменьшает энергию на величину, пропорциональную четвертой степени момента количества движения и обратно пропорциональную силовой постоянной молекулы.

В общем случае необходимо учитывать моменты инерции относительно всех трех главных осей молекул, а энергия центробежного возмущения должна быть записана в более общем виде, данном Вильсоном и Говар-

дом [84, 774]:

$$\partial W = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta, \tag{4.41}$$

где P_α, P_β,... — моменты количества движения относительно главных осей молекулы (они не все различны, а могут быть и одинаковыми). Молекулярная постоянная $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ равна

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial R_i} \frac{\partial \mu_{\gamma\delta}}{\partial R_j} (k^{-1})_{ij}. \tag{4.42}$$

Здесь $\mu_{\alpha\beta}$ и $\mu_{\gamma\delta}$ соответствуют $1/I$ в (4.40). В этой общей форме они являются элементами матрицы, обратной матрице инерции. Прежде чем рассматривать смещения δR_i и δR_j, эта матрица приводится к диагональному виду

$$(\mu) = \begin{pmatrix} 1/I_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 1/I_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 1/I_{zz} \end{pmatrix}. \tag{4.43}$$

Производная $\partial \mu_{\alpha\beta}/\partial R_i$ более сложна. Матричный элемент $k^{-1}{}_{ij}$ заменяет множитель $1/k$ в (4.40). Это элемент матрицы, обратной матрице силовых постоянных, входящих в выражение для потенциальной энергии

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} k_{ij} R_i R_j. \tag{4.44}$$

При этом потенциал считается гармоническим, т. е. вида (4.44). Это является, по-видимому, достаточно хорошим приближением, так как влияние центробежного возмущения обычно незначительно, а если оно очень велико, то соответствующие постоянные известны не столь хорошо чтобы ангармонические члены в разложении потенциала смогли существенно увеличить точность. Однако возможно, что в будущем влияние постоянных ангармоничности потенциала на центробежное возмущение сможет быть определено и использовано для оценки этих постоянных. Аналогичное дополнительное приближение заключается в том, что в (4.42) опущены члены, пропорциональные шестой и высшим степеням моментов, которые могут быть существенны в некоторых предельных случаях (Бенедикт [371]).

Если R_i и R_j являются нормальными координатами Q_i, Q_j, то, согласно определению нормальных координат, потенциал имеет простую форму

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i} k_{ii} Q_i^2. \tag{4.45}$$

Координаты Q_i обычно выбираются таким образом, чтобы колеблющаяся масса, соответствующая каждой координате, могла быть принята равной единице, так что частоты колебаний молекулы равны $\nu_i = (1/2\pi)\sqrt{k_{ii}}$. Следовательно, (4.42) принимает форму

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2} \sum_{i} \frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial Q_i} \frac{\partial \mu_{\gamma\delta}}{\partial Q_i} \left(\frac{1}{4\pi^2 \nu_i^2} \right). \tag{4.46}$$

К счастью, из 81 постоянной $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ многие равны нулю, а многие взаимозависимы. Для молекулы типа H_2O имеются всего лишь четыре независимых коэффициента этого типа. Часто они могут быть определены эмпирически, исходя из наблюдаемого спектра. Однако во многих случаях

приходится рассчитывать эти постоянные на основе известных геометрических данных и силовых постоянных молекулы.

Коэффициенты $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ проще всего вычислить, исходя из выражения (4.42), хотя для такого расчета необходимо, конечно, знание некоторых молекулярных постоянных. Если α, β, γ и δ характеризуют направления главных осей инерции, как это было принято выше, то

$$\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial R_i} = -\frac{1}{I_{\alpha\alpha} I_{\beta\beta}} \frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial R_i}, \tag{4.47}$$

где $I_{\alpha\beta}$ — элемент матрицы момента инерции. При вычислении производных $\partial \mu_{\alpha\beta}/\partial R_i$ вариации координат R_i должны быть взяты таким образом, чтобы не сместился центр тяжести молекулы и не изменилась ориентация ее главных осей (ср. условия Эккарта [774]). Если найдены такие малые изменения $\Delta\alpha_j$, $\Delta\beta_j$ и т. д. декартовых координат α_j, β_j каждого атома j в молекуле, что R_i изменяется на ΔR_i, а другие «внутренние» молекулярные координаты остаются неизменными, то вышеприведенное условие дает [917]

$$\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial R_i} = \frac{\Delta I_{\alpha\beta}}{\Delta R_i} = \frac{-2}{I_{\gamma\gamma} \Delta R_i} \left(\sum_l m_l \alpha_l^2 \sum_j m_j \beta_j \Delta\alpha_j + \sum_l m_l \beta_l^2 \sum_j m_j \alpha_j \Delta\beta_i \right). \tag{4.48}$$

Кивельсон и Вильсон [917] провели простые расчеты этого типа и нашли формулы для нескольких общих случаев.

Влияние центробежного возмущения на частоты вращательного спектра характеризуется не только постоянными $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$, но и операторами P_α, P_β, P_γ и P_δ. Явных общих выражений, учитывающих влияние этих операторов, не существует. Так как энергия центробежного возмущения почти всегда составляет малую часть полной вращательной энергии, то обычно можно использовать первое приближение теории возмущений. Гамильтониан вращательной энергии без центробежного возмущения, как и в (3.2), имеет вид

$$H_0 = \frac{P_x^2}{2I_{xx}} + \frac{P_y^2}{2I_{yy}} + \frac{F_z^2}{2I_{zz}}. \tag{4.49}$$

Члены в выражении для центробежного возмущения могут быть записаны в виде

$$H^1 = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} \tau_{\alpha\alpha\beta\beta} P_\alpha^2 P_\beta^2. \tag{4.50}$$

Матричные элементы гамильтониана (4.50) были определены Нильсеном [119]. Метод первого приближения теорий возмущений состоит в том, что сначала получают волновые функции главной части гамильтониана H_0, а затем усредняют энергию возмущения по этим состояниям. Все члены, включающие нечетные степени компонент P, опускаются в (4.50), так как они равны 0 для большого класса молекул (во всяком случае, их среднее значение равно нулю) и, следовательно, в первом приближении ничего не вносят в энергию.

Можно показать [774], что энергия в нулевом и первом приближениях определяется выражением

$$W = W_0 + A_1 W_0^2 + A_2 W_0 J(J+1) + A_3 J^2 (J+1)^2 + A_4 J(J+1) (P_z^2)_{\text{ср}} + A_5 (P_z^4)_{\text{ср}} + A_6 W_0 (P_z^2)_{\text{ср}}, \tag{4.51}$$

где величины A являются постоянными для данной молекулы; они точно выражены через моменты инерции и величины $\tau_{\alpha\alpha\beta\beta}$ Кивельсоном и Вильсоном [774], W_0 — вращательная энергия при отсутствии центробежного возмущения, а $(P_z^2)_{\text{ср}}$ — среднее или ожидаемое значение P_z^2.

Для симметричного или слегка асимметричного волчка $(P_z^2)_{\text{ср.}} = K^2$ и $(P_z^4)_{\text{ср}} = K^4$, так что (4.51) сводится к виду, аналогичному равенству (3.54) для симметричного волчка. В других случаях $(P_z^2)_{\text{ср.}}$ может быть получено из следующего соотношения (Брэгг и Холден [377]):

$$(P_z^2)_{\text{ср.}} = \frac{\partial W_0}{\partial (1/I_{zz})} . \tag{4.52}$$

Величину $\partial W_0/\partial (1/I_{zz})$ можно оценить методом, развитым в начале этой главы для получения выражения для вращательной энергии жесткого толчка. Выражение для $(P_z^4)_{\text{ср.}}$ значительно усложняется, если приближение $(P_z^4)_{\text{ср.}} \approx \approx (P_z^2)_{\text{ср}}^2$. недостаточно хорошее. Метод соответствующей оценки обсуждается Кивельсоном и Вильсоном [774] (см. также Кросс [67]) и Лоранс и Стрендберг [642]).

Лоранс и Стрендберг [642] (см. также Кросс [67]) нашли выражение, подобное (4.51), и применили его к спектру молекулы H_2CO для определения соответствующих постоянных из наблюдаемых частот спектра. Происходили различные переходы вплоть до $J = 31$, а поправка центробежного возмущения доходила до 600 *мгц*. Эти величины согласовывались с выражением (4.51) с точностью до нескольких мегагерц.

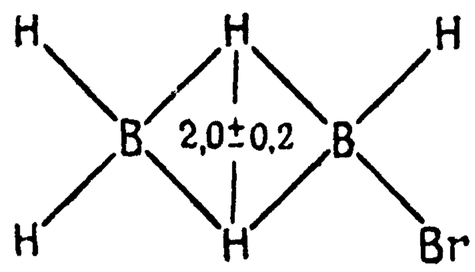
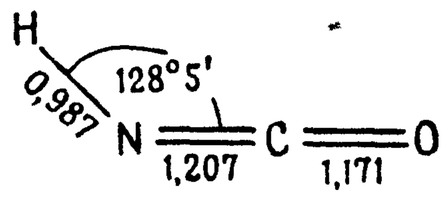
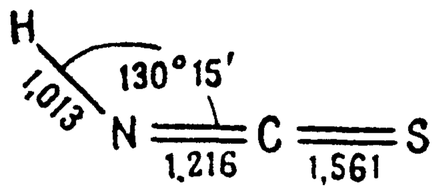
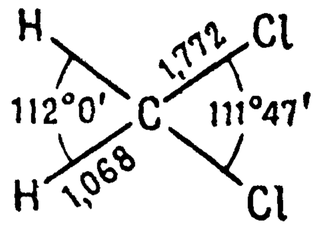
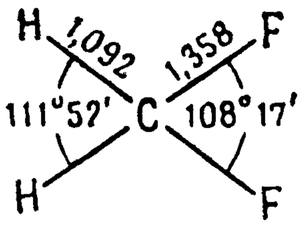
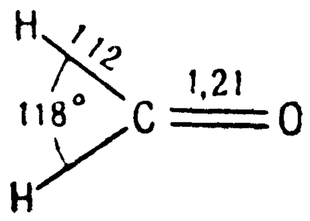
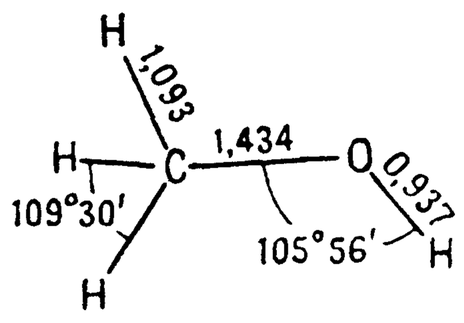
Более подробные вычисления центробежного возмущения были сделаны на основе геометрии молекулы и силовых постоянных для SO_2 (Сирветц [690]), для PH_2D и PHD_2 (Сирветц и Уэстон [967]) и для HDS (Хиллгер и Стрендберг [626]). Матричные элементы и некоторые подробности такого типа вычислений приведены Хиллгером и Стрендбергом [626] при обсуждении молекулы HDS. В каждом из приведенных примеров совпадение экспериментальных результатов с теоретическими данными, полученными на основе известных силовых постоянных, оказывалось удовлетворительным, хотя для молекулы HDS имелось некоторое расхождение.

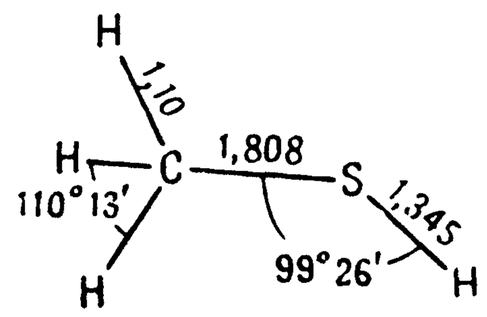
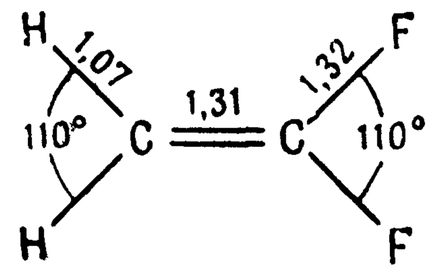
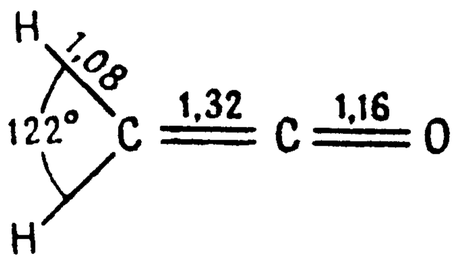
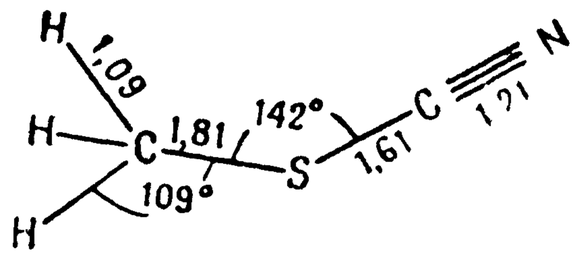
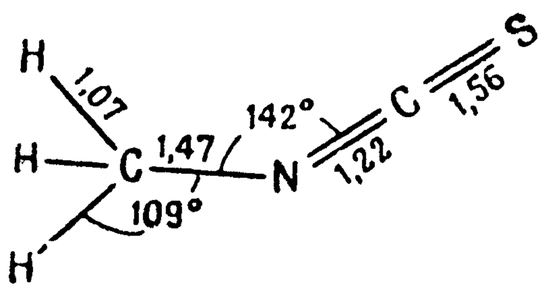
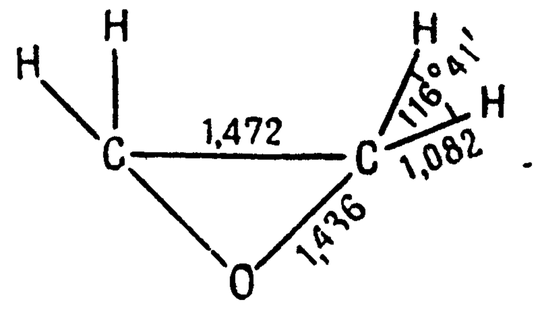
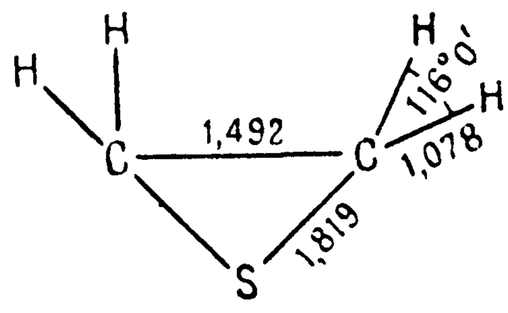
§ 4. СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ ТИПА АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

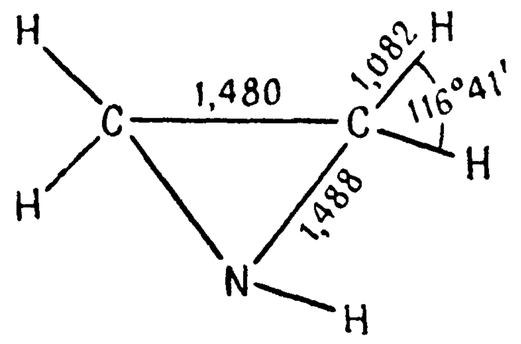
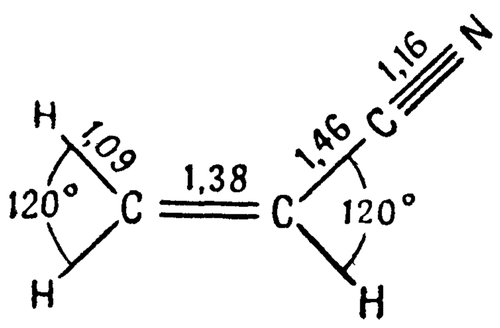
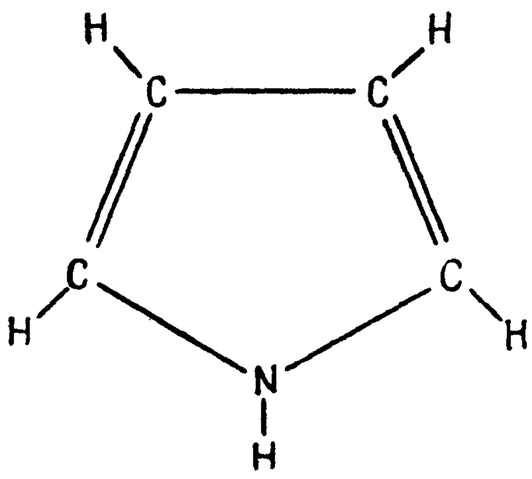
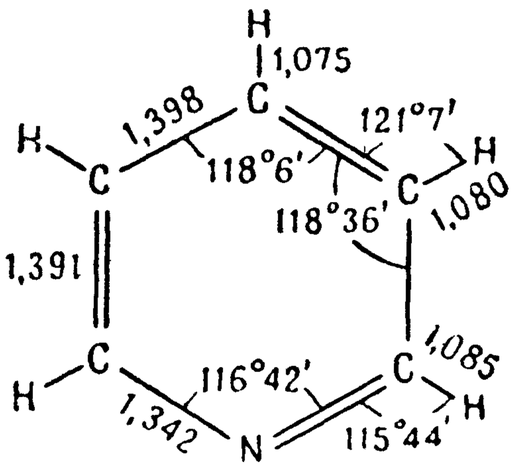
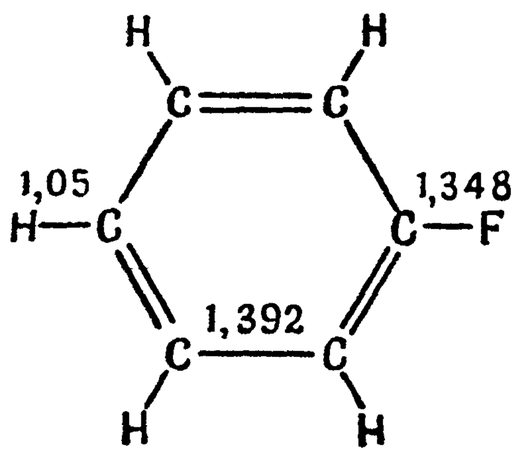
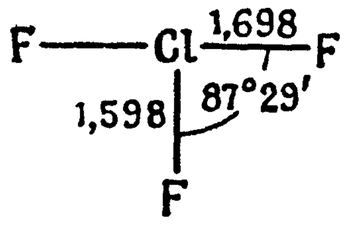
До появления радиоспектроскопии, обладающей высокой разрешающей силой, вследствие сложности спектров молекул типа асимметричного волчка вращательная структура спектров была полностью расшифрована только для двух молекул H_2O и HDO. В настоящее время, по-видимому, можно объяснить вращательные спектры многих молекул типа асимметричного волчка, которые не имеют серьезных усложнений, вызванных внутренними вращениями (см. гл. 12) или исключительно сложной сверхтонкой структурой (см. гл. 6). Для идентификации и обработки подобного рода спектров очень удобно пользоваться эффектом Штарка (см. гл. 10). Структуры асимметричных волчков, полученные из сверхвысокочастотных спектров, приведены в табл. 24.

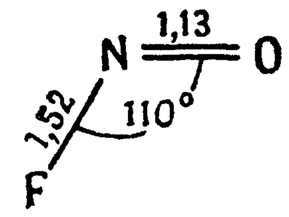
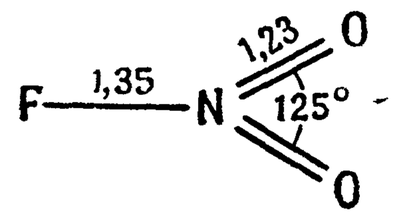
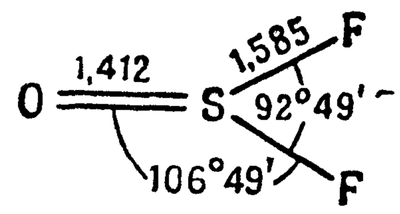
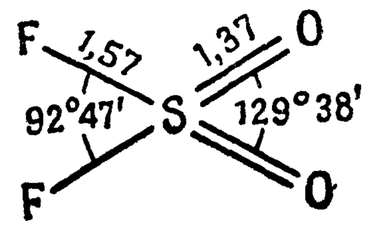
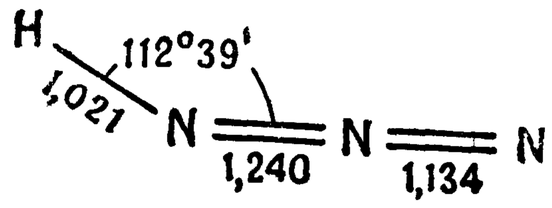
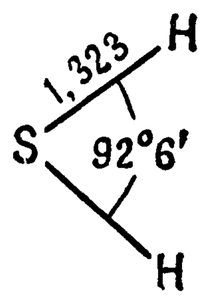
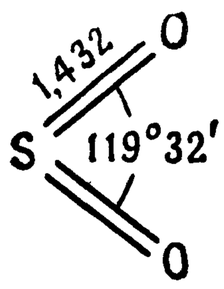
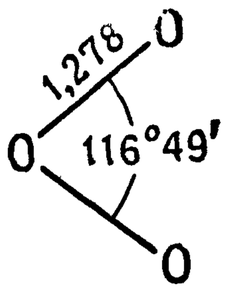
Таблица 24

Структуры молекул типа асимметричного волчка, найденные на основе сверхвысокочастотных спектров

Молекула	Структура	Литература
B_2BrH_5		[476]
CHNO (HNCO)		[507]
CHNS(HNCS)		[462,880]
CH_2Cl_2		[795]
CH_2F_2		[782]
CH_2O		[378,642]
CH_4O (CH_3COH)	 Атом кислорода лежит на расстоянии 0,079 Å от оси симметрии метильной группы	[907]

Молекула	Структура	Литература
CH_4S (CH_3SH)		[683,970]
$C_2H_2F_2$ (CH_2CF_2)		[432]
C_2H_2O (H_2C_2O)		[765]
C_2H_3NS (CH_3SCN)		[370]
C_2H_3NS CH_3NCS)		[370]
C_2H_4O	 Угол между связью C—C и плоскостью, проходящей через атом углерода и два атома водорода, равен 159°25′	[338,602]
C_2H_4S	 Угол между связью C—C и плоскостью, проходящей через атом углерода и два атома водорода, равен 151°43′	[602]

Молекула	Структура	Литература
C_2H_5N (этиленимин)	 Угол между связью N—H и плоскостью CCN равен 112°. Угол между связью C—C и плоскостью CH_2 равен 159°25′	[976]
C_3H_3N (винилцианид)		[835]
C_4H_5N (пиррол)	 Молекула совершенно плоская	[834]
C_5H_5N (пиридин)		[998,1025]
C_6H_5F (фторбензол)		[882]
ClF_3		[968]

Молекула	Структура	Литература
FNO (NOF)		[651]
FNO_2 (NO_2F)		[813]
F_2OS		[1036]
F_2SO_2		[738]
HN_3		[455]
H_2S		[867]
O_2S (SO_2)		[690,601]
O_3		[974]

Глава 5

АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ

Хотя большинство сверхвысокочастотных спектров принадлежит молекулам, однако в сверхвысокочастотный диапазон могут попадать также и некоторые типы атомных спектров. Кроме того, сама теория атома представляет интерес для молекулярной спектроскопии, так как молекулу часто бывает удобно рассматривать, как состоящую из атомов, свойства которых не очень сильно отличаются от их свойств в свободном состоянии. Более того, большое число молекулярных явлений во многом аналогичны явлениям в атомах, и потому имеет смысл рассмотреть сначала более простой случай атома.

В настоящей главе сжато излагаются те аспекты теории атомных спектров, которые необходимы для радиоспектроскопии. Более полное изложение имеется в нескольких книгах, посвященных этому вопросу (см., например, Кандлер [87], Герцберг [139], Паулинг и Гаудсмит [29], Уайт [61], а также Кондон и Шортли [64]).

§ 1. АТОМ ВОДОРОДА

Наиболее простым атомом является атом водорода, состоящий из протона и электрона. Он описывается волновым уравнением

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(W - V)\psi = 0,$$

которое в сферических координатах имеет вид

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(W - V)\psi = 0, \quad (5.1)$$

причем ядро, или, точнее, центр масс электрона и ядра, служит началом координат, $\mu = mM/(M+m)$ — приведенная масса атомов, W — полная энергия атома, $V = -Ze^2/r$ — потенциальная энергия, Z — заряд ядра в единицах заряда протона и e — заряд протона.

После разделения переменных (как и в случае двухатомной молекулы, гл. 1) решение волнового уравнения можно получить в виде функции (Паулинг и Вильсон [70])

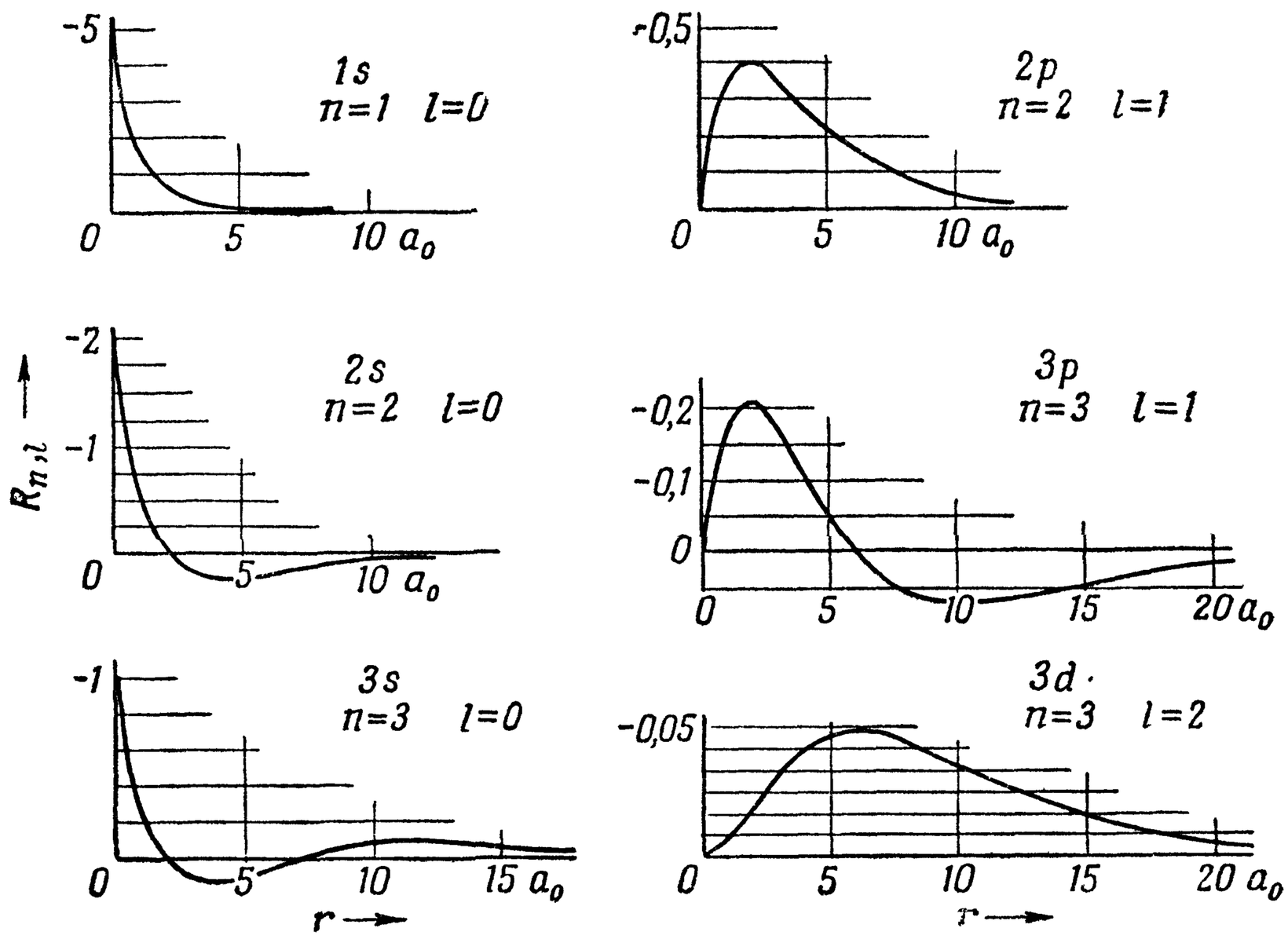
$$\psi = R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi_m(\varphi), \quad (5.2)$$

где

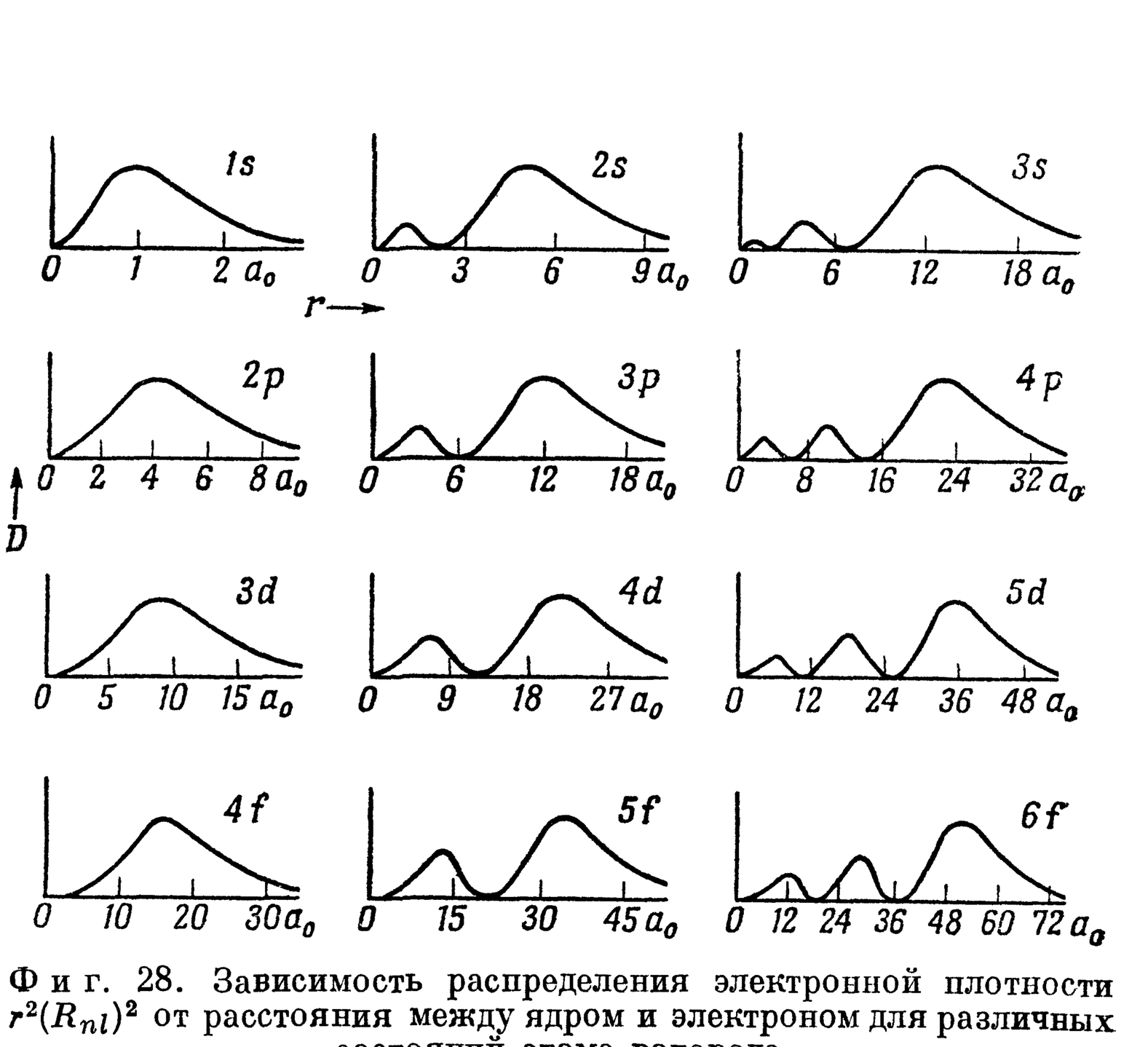
$$\Phi_M = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\imath m\varphi}, \quad (5.3)$$

$$\Theta_{Ml} = \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta), \quad (5.4)$$

$$R_{nl} = \sqrt{\frac{4(n-l-1)!\,Z^3}{[(n+l)!]^3\,n^4a_1^3}}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l e^{-Zr/na_0}L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right). \quad (5.5)$$



Фиг. 27. Зависимость радиальной части R_{nl} электронной волновой функции водорода от расстояния между ядром и электроном.

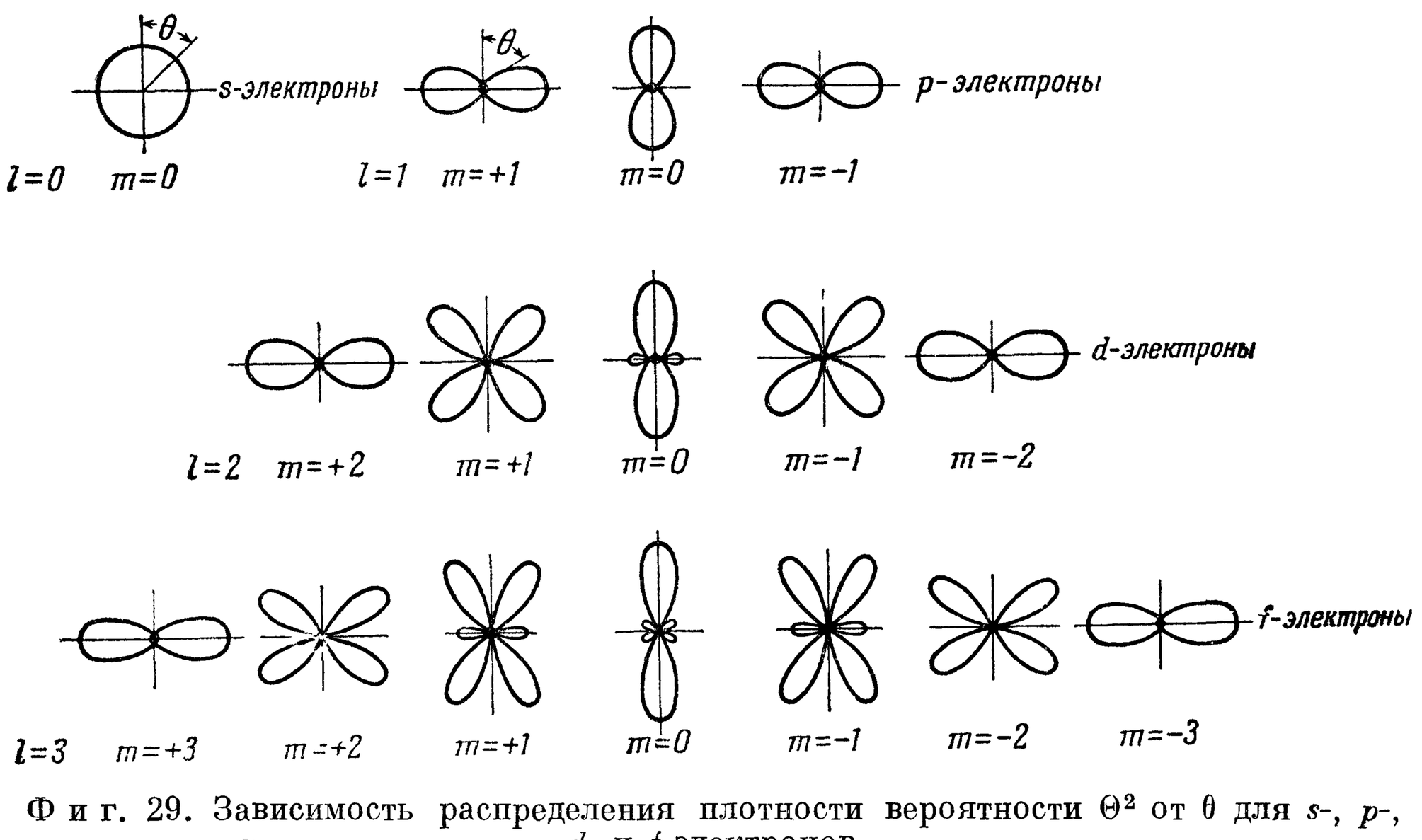


Фиг. 28. Зависимость распределения электронной плотности $r^2(R_{nl})^2$ от расстояния между ядром и электроном для различных состояний атома водорода.

Ордината пропорциональна вероятности нахождения электрона между сферическими поверхностями с радиусами r и $r+dr$.

Здесь $n=1, 2, \ldots$ — главное квантовое число; $l=0, 1, 2, \ldots, (n-1)$ — орбитальное квантовое число; $m=-l, -l+1, \ldots, l-1, l$ — магнитное квантовое число (которое не следует смешивать с обозначением массы; электрона); $P_l^{|m|}$ — присоединенный полином Лежандра; L_{n+l}^{2l+1} — присоединенный полином Лаггера; $a_0=h^2/4\pi^2\mu e^2$ — радиус первой боровской орбиты.

Нетрудно видеть, что уравнение (5.1) для атома водорода совпадает с волновым уравнением (1.11) для двухатомной молекулы, за исключением потенциала $V(r)$, который отличается от молекулярного потенциала $U(r)$. Действительно, атом водорода можно рассматривать как двухатомную молекулу с протоном и электроном в качестве двух атомов.



Фиг. 29. Зависимость распределения плотности вероятности Θ^2 от θ для s-, p-, d- и f-электронов.
У состояний с $m=0$ шкала масштаба приблизительно в $l(l+1)$ больше, чем у других состояний с тем же значением l (по Уайту [61]).

Части волновой функции (5.3) и (5.4), зависящие от углов, идентичны угловым частям волновых функций двухатомной и линейной молекул (1.5) и (1.6). Они будут такими же для любого сферически симметричного потенциала, так как эти функции выражают сохранение полного момента количества движения (l или J) и проекции момента (m или M) на выбранную ось. В отличие от двухатомной молекулы зависимость потенциала от r в случае атома очень проста и радиальная волновая функция (5.5) легко может быть определена. В более сложных атомах потенциал от одного электрона часто можно считать сферически симметричным, в силу чего угловые части волновой функции остаются без изменений. Однако зависимость потенциала от r обычно очень трудно определить, и поэтому радиальные волновые функции и значения энергий не могут быть получены в явном виде.

На фиг. 27 – 29 представлены радиальные и угловые распределения электронов. Видно, что волновая функция s-электрона — единственная из всех волновых функций, которая не обращается в нуль в центре ядра. Кроме того, s-электрон является единственным, который имеет сферическое распределение заряда.

Уровни энергии атома водорода характеризуются выражением

$$W=-\frac{2\pi^2\mu e^4Z^2}{n^2h^2}=-Rhc\frac{Z^2}{n^2}\,, \tag{5.6}$$

где $R = 2\pi^2\mu e^4/ch^3$ — постоянная Ридберга, выраженная в обратных сантиметрах, а W выражено в эргах, которые переводятся в обратные сантиметры делением на hc. В такой модели атома водорода, которая не учитывает электронного спина и релятивистских эффектов, энергия не зависит от l и m, а определяется только главным квантовым числом n.

Поскольку угловая зависимость волновых функций атома водорода такая же, как и для двухатомной молекулы, правила отбора и соотношения интенсивностей, которые зависят от момента количества движения остаются теми же. Как и в гл. 1, можно показать, что переходы происходят только между такими уровнями энергии, для которых

$$l' = l \pm 1 \quad \text{и} \quad m' = m,\ m \pm 1.$$

Состояние с $l = 0$ называется S-состоянием; состояния, для которых $l = 1, 2, 3, \ldots$, называются соответственно P, D, F, G, H, ...-состояниями.

§ 2. АТОМЫ С НЕСКОЛЬКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Хотя волновое уравнение может быть написано и для многоэлектронных атомов, но в этом случае его невозможно точно решить. Однако с хорошим приближением можно считать, что каждый электрон движется в сферически симметричном поле, которое создается ядром и всеми остальными электронами. При этом часть решения, зависящая от углов, будет в точности той же, что и для атома водорода, и электронные состояния, как и прежде, могут быть описаны с помощью квантовых чисел l и m.

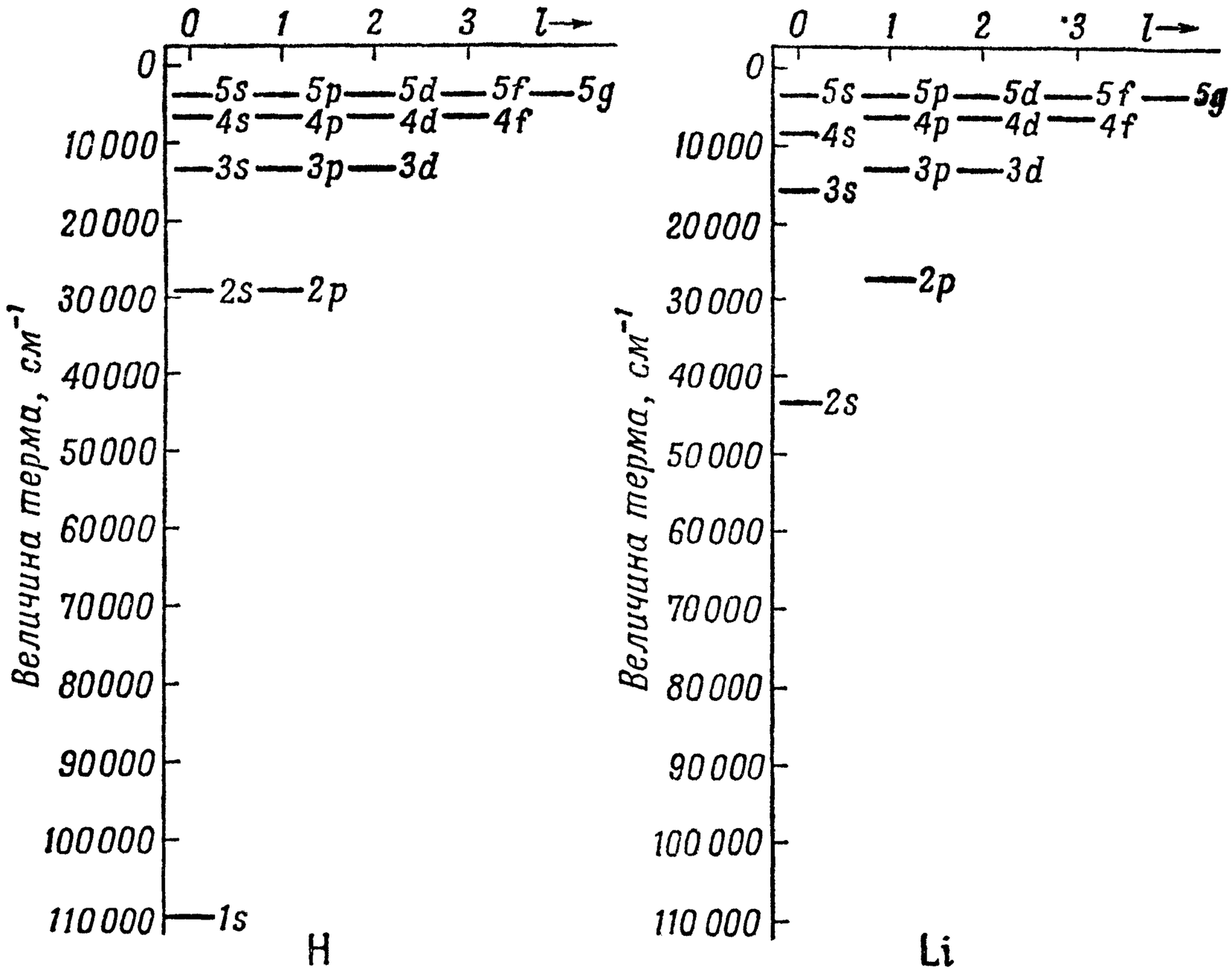
Радиальную часть волновой функции можно найти только приближенно. Некоторые методы нахождения приближенного решения и получения волновых функций в численном, а иногда и аналитическом виде были рассмотрены Хартри, Фоком, Ферми, Томасом, Слетером и др. [327].

Особенно простыми являются атомы щелочных элементов, которые имеют один электрон снаружи сферически симметричной «замкнутой электронной оболочки». Поскольку в таком атоме валентный электрон расположен отдельно от всех других электронов, он движется в кулоновском поле с $Z_{эфф.} = 1$. При таком рассмотрении волновые функции и энергетические уровни подобны тем, которые наблюдаются у атома водорода, и каждое состояние характеризуется квантовыми числами n, l, m. Энергия не зависит от m, а при больших значениях l мало зависит и от самого l. Но при малых значениях l, особенно для S-состояния ($l = 0$), волновые функции (см. фиг. 27 и 28) говорят об относительно большой вероятности пребывания электрона вблизи ядра. В этих состояниях электрон значительное время находится внутри замкнутой электронной оболочки, т. е. в области, где $Z_{эфф}$ велико; по этой причине энергия связи такого электрона в атоме увеличивается. На фиг. 30 изображены энергетические уровни атома водорода и атома щелочного элемента.

Энергетические уровни сложного атома часто характеризуются формулой, аналогичной формуле (5.6) для атома водорода. Хотя непосредственно формулу (5.6) нельзя использовать для точных расчетов уровней сложного атома, ее можно несколько изменить с тем, чтобы расчетные уровни согласовывались с экспериментальными. Это может быть достигнуто путем изменения величины n или Z, или же обеих одновременно. В первом случае формула принимает вид

$$W = -\frac{RhcZ_0^2}{n^{*2}} = -\frac{RhcZ_0^2}{(n-\sigma)^2}, \tag{5.7}$$

где R — постоянная Ридберга; Z_0 — эффективный заряд ядра для области атома вне замкнутой оболочки ($Z_0 = 1$ для щелочных атомов, но может быть равно 2, 3, 4, ... для ионов, таких, как Be^+, B^{++}, C^{+++} и т. д., которые подобны атомам щелочных элементов); n^* — эффективное главное квантовое число, в общем случае не целое; σ — дефект главного квантового



Фиг. 30. Схема энергетических уровней атома водорода и атома щелочного элемента.

Величина терма, т. е энергия атома, отсчитывается от нулевого уровня, за который принята энергия ионизованного атома, т. е. атома после того, как из него полностью удален валентный электрон.

числа (эквивалентное уменьшению квантового числа); n — главное квантовое число, всегда целое.

Из равенства (5.7) следует, что

$$n^* = n - \sigma. \tag{5.8}$$

Если n оставить прежним, а изменить Z, то энергия будет зависеть от некоторого эффективного значения заряда $Z_{эфф}$.

$$W = -\frac{RhcZ_{эфф}^2}{n^2}. \tag{5.9}$$

Формулы (5.7) и (5.9) написаны, исходя из чисто формальной аналогии, с выражением, которое было получено для атома водорода. Так как n^* и $Z_{эфф}$. в выражениях (5.7) и (5.9) уже не целые числа, а являются эмпирическими величинами, то практически эти выражения будут полезны только в том случае, когда те же самые эмпирические величины можно применять и для других целей. Формула (5.7) пригодна для расчета термов водородоподобных атомов по той причине, что дефект главного квантового числа $\sigma = n - n^*$ меняется очень медленно при изменении n и l. Таким образом, если n^* известно для одного уровня, то его величина, а следовательно, и величина терма для другого уровня могут быть найдены по крайней мере приближенно.

Эффективное значение величины Z часто используется при исследовании тонкой структуры атомов или энергетических уровней различных ато-

мов, принадлежащих к одной и той же валентной группе. В этих случаях $Z_{эфф.}$ удобно выражать через $Z_{внутр.}$ и $Z_{внешн.}$, которые обозначают эффективные ядерные заряды во внутренней и внешней областях атома.

§ 3. ТОНКАЯ СТРУКТУРА, СПИН ЭЛЕКТРОНА И ВЕКТОРНАЯ МОДЕЛЬ

Если спектры исследуются при помощи аппаратуры с обычной разрешающей силой, то оказывается, что спектральные линии имеют свою структуру, т. е. состоят из нескольких компонент. Эта «тонкая структура» объясняется наличием спина и магнитного момента электрона. Спин электрона обозначается спиновым квантовым числом s, и его величина в единицах $h/2\pi$ равна $\sqrt{s(s+1)}$. Для одиночного электрона s всегда равно $^1/_2$. Квантовое число s не следует смешивать с той же самой буквой, которая употребляется для обозначения состояния с $l=0$. Магнитный момент, соответствующий спину, равен $1+(\alpha/2\pi)$ в единицах магнетона Бора [1]), равного $he/4\pi mc$, где m — масса электрона. Постоянная тонкой структуры α равна $2\pi e^2/hc$, что составляет приблизительно $^1/_{137}$. Для обозначения проекции спина на некоторое направление введем еще одно квантовое число $m_s = \pm\,^1/_2$, аналогичное квантовому числу m_l проекции орбитального момента на заданное направление в пространстве.

Электронный орбитальный и спиновый моменты являются векторами и складываются, следовательно, по обычному правилу сложения векторов, давая в результате вектор, который обозначается через **j**. Абсолютная величина **j** также квантована. Она характеризуется квантовым числом полного момента j, которое принимает значения $j=l+s$ и $j=|l-s|$ (если $s=^1/_2$). Соответствующим векторным равенством будет

$$\mathbf{j}=\mathbf{l}+\mathbf{s}, \tag{5.10}$$

где два возможных значения **j** соответствуют тем случаям, когда **l** и **s** параллельны или антипараллельны.

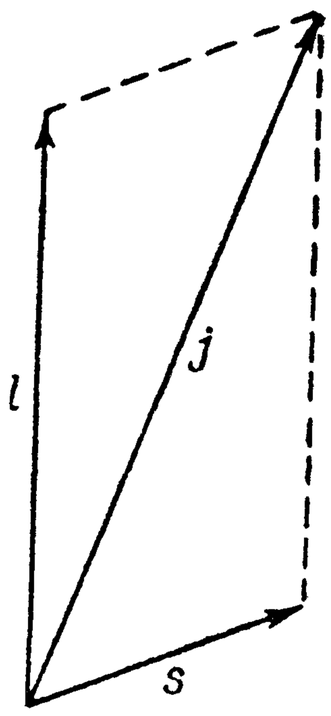
Абсолютные величины **j**, **l** и **s** равны соответственно $\sqrt{j(j+1)}$, $\sqrt{l(l+1)}$ и $\sqrt{s(s+1)}$. Однако иногда в уравнениях вместо этих величин пишут просто буквы j, l и s, причем под этими буквами подразумевают соответствующие им значения (Паулинг и Гаудсмит [29]). Имея это в виду, говорят, что **l** и **s** параллельны или антипараллельны, если их сумме соответствуют $l+s$ или $|l-s|$. При таком способе написания нужно в окончательных результатах заменить j^2 на $j(j+1)$, l^2 на $l(l+1)$ и s^2 на $s(s+1)$. Двум разным ориентациям **s** по отношению к **l** соответствуют два уровня, энергии которых несколько различаются. Это различие отмечается нижним индексом, указывающим на величину j, например $S_{1/2}$, $P_{1/2}$, $P_{3/2}$, $D_{3/2}$, $D_{5/2}$. Так как возможны всего только две ориентации **s** относительно **l**, то при данном l возможны два значения j. В соответствии с этим говорят, что *мультиплетность* терма равна двум, что отмечается с помощью индекса 2 слева сверху обозначения терма. Символ дублета используется даже в случае S-состояния, для которого j может иметь только одно значение. Типичными состояниями водородного или водородоподобного атома являются следующие: $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$, $^2D_{3/2}$, $^2D_{5/2}$, ... Два уровня $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ образуют тонкую структуру дублетного терма.

Расщепление между двумя уровнями, которые соответствуют различным величинам j, происходит при $l\neq 0$ и обусловлено прежде всего маг-

---

[1]) За магнетон Бора принимают обычно положительную величину, хотя заряд электрона отрицателен. Следует помнить, что электронный магнитный момент направлен в сторону, противоположную направлению его собственного спина.

нитным взаимодействием между спином и орбитальным магнитным моментом электрона. Зная величину магнитного поля, действующего на электрон, можно оценить взаимодействие, которое создается движением ядра относительно электрона. Однако если учесть поправку, связанную с прецессией оси электрона вследствие релятивистских эффектов (Томас [11]), то величина расщепления будет вдвое меньшей. Эта поправка равна как раз половине первоначального расщепления и обратна по знаку. При учете этой поправки получается, что энергетический уровень водородоподобного атома с зарядом ядра Z смещается на величину



Фиг. 31. Схема, иллюстрирующая сложение моментов **s** и **l**.

$$W_s = \frac{1}{2}\frac{e^2h^2Z}{4\pi^2m^2c^2}\left(\frac{1}{r^3}\right)_{ср.} sl\cos(\mathbf{s},\mathbf{l}), \qquad (5.11)$$

где e — заряд электрона, m — масса электрона, c — скорость света, h — постоянная Планка, $(1/r^3)_{ср.}$ — среднее значение куба величины, обратной расстоянию между ядром и электроном. Величина $\cos(\mathbf{s},\mathbf{l})$ может принимать два значения, соответствующие «параллельным» или «антипараллельным» **l** и **s**, т. е. квантовому числу j, равному $l+s$ или $l-s$. Величина $sl\cos(\mathbf{s},\mathbf{l})$, входящая в выражение (5.11), может быть вычислена с помощью векторной модели. Фиг. 31 иллюстрирует сложение векторов **l** и **s**, которое дает вектор **j**. Из тригонометрических соотношений получим

$$sl\cos(\mathbf{s},\mathbf{l}) = \frac{|\mathbf{j}|^2 - |\mathbf{s}|^2 - |\mathbf{l}|^2}{2},$$

где $|\mathbf{j}|^2$, $|\mathbf{s}|^2$ и $|\mathbf{l}|^2$ принимают значения, соответствующие квадратам величин векторов **j**, **s** и **l**. Эти величины равны $j(j+1)$, $s(s+1)$ и $l(l+1)$, так что

$$sl\cos(\mathbf{s},\mathbf{l}) = \frac{j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)}{2}. \qquad (5.12)$$

Этот метод геометрического сложения векторов с последующей подстановкой квадратов их значений может применяться в квантовой механике для любых векторов. Мы увидим, что он окажется полезным также и при сложении ядерного спина с различными моментами количества движения атома или молекулы.

Векторная модель, при которой моменты складываются как классические векторы, с учетом того, что, согласно правилам квантовой механики, величины этих векторов могут принимать либо целые, либо полуцелые значения, весьма полезна потому, что она позволяет быстро и наглядно получить многие результаты. Векторная модель всегда приводит к правильным выводам, если существенны только косинусы углов между векторами или их проекции на произвольно выбранное направление. Однако она неприменима непосредственно, если требуется вычислить более сложные функции, например квадраты косинусов углов между векторами.

Подставляя выражение (5.12) для $sl\cos(\mathbf{s},\mathbf{l})$ в (5.11), получаем формулу для смещения двух уровней

$$W_s = \frac{1}{2}\frac{e^2h^2}{4\pi^2m^2c^2}\left(\frac{Z}{r^3}\right)_{ср.}\frac{\pm\left(l+\frac{1}{2}\right)-\frac{1}{2}}{2}.$$

Знак плюс соответствует $j = l + {}^1/_2$. Величина расщепления, или разность между двумя уровнями энергии, равна

$$\Delta\nu = Ra^2a_0^3\left(\frac{Z}{r^3}\right)_{ср.}\left(l+\frac{1}{2}\right)\ см^{-1}. \qquad (5.13а)$$

Для водородной орбиты Z постоянно, а

$$\left(\frac{1}{r^3}\right)_{\text{ср.}} = \frac{Z^3}{n^3 a_0^3 l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}, \tag{5.13б}$$

так что

$$\Delta\nu = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3 l\,(l+1)}, \tag{5.13в}$$

где $R = 2\pi^2 me^4/ch^3$ $см^{-1}$ [см. формулу (5.6)], $\alpha = 2\pi e^2/hc$ — постоянная сверхтонкой структуры, $a_0 = h^2/4\pi^2 me^2$ — радиус первой водородной орбиты в теории Бора.

Можно ожидать, что подобная формула будет приближенно справедливой и для водородоподобного атома. Квантовое число n в выражениях (5.13) нужно опять заменить на эффективную величину $n^* = n - \sigma$. Кроме того, Z^4 уже не будет являться просто четвертой степенью заряда, так как на электрон воздействует некоторое Z_i или $Z_{\text{внутр.}}$, когда он находится внутри замкнутой электронной оболочки, и Z_o или $Z_{\text{внешн.}}$, когда он находится вне оболочки. Хорошим эмпирическим выражением, которое может быть обосновано теоретически, является

$$\Delta\nu = \frac{R\alpha^2 Z_i^2 Z_o^2}{n^* l\,(l+1)} = \frac{5{,}83 Z_i^2 Z_o^2}{n^* l\,(l+1)}\ см^{-1}, \tag{5.14}$$

где n^* — эффективное главное квантовое число, которое может быть вычислено из величины терма и выражения (5.7); Z_o имеет ту же самую величину, что и Z_o в выражении (5.7), где Z_o является общим зарядом атома, если из него удалить валентный электрон; Z_i — эффективная величина Z вблизи ядра; можно считать, что для p-электронов она приблизительно на четыре единицы меньше заряда ядра Z. Способы апроксимации $\Delta\nu$ и соответствующих величин Z_i рассмотрены Уайтом [61].

Если для многоэлектронных атомов обычно не удается получить более точных выражений, чем формула (5.14), то случай атома водорода допускает более полное рассмотрение. Ниже изложена более точная теория атома водорода.

§ 4. АТОМ С НЕСКОЛЬКИМИ ВАЛЕНТНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Многие атомы имеют несколько валентных электронов, каждый из которых характеризуется квантовыми числами n, l, s. Моменты количества движения **l** и **s** могут быть связаны различным образом в зависимости от типа взаимодействия между электронами. Одной из наиболее общих схем связи, которая применима для всех легких атомов, является связь типа LS, или рассель-саундеровская связь. Согласно этой схеме, отдельные векторы **l** связаны таким образом, что они складываются векторно и образуют результирующий вектор **L**. Спины тоже связаны так, что образуют результирующий вектор S. После этого векторно складываются **L** и S, образуя полный момент **J**. Векторам **L**, S и **J** соответствуют квантовые числа L, S и J, а их абсолютные величины равны соответственно $\sqrt{L(L+1)}$, $\sqrt{S(S+1)}$ и $\sqrt{J(J+1)}$. Состояние атома в целом характеризуется спектроскопическими символами, полностью аналогичными тем, которые используются для классификации состояний атома водорода. В самом деле, водородоподобные атомы можно рассматривать как простейший случай LS-связи. Для обозначения величины $L = 0, 1, 2, 3 \ldots$ используются соответственно прописные буквы S, P, D, F, ... Индекс справа внизу представляет величину J, а индекс слева вверху — величину $2S+1$. Число $2S+1$ называется «мультиплетностью» состояния, так как при выполнении условия $L \geqslant S$ величина J может принимать значения $L+S, L+S-1, \ldots, L-S$,

т. е. возможны $2S+1$ состояний с различными величинами J. Например, $^3P_2$-, $^3P_1$-, $^3P_0$- состояния имеют одни и те же L и S, но различные J; они образуют триплет.

При сложении орбитальных моментов отдельных электронов обычно необходимо рассматривать только те электроны, которые не образуют замкнутой оболочки, ибо для всех замкнутых оболочек L, S и J равны нулю. Число электронов в замкнутой оболочке определяется принципом Паули. В сильных электрических и магнитных полях взаимодействие отдельных электронов с полем сильнее, чем их взаимодействие друг с другом. В этом случае, помимо n, l, s, каждый электрон характеризуется квантовыми числами m_l и m_s, которые соответствуют проекциям $\mathbf{l}$ и $\mathbf{s}$ на направление поля. Число m_l может принимать значения $l, l-1, \ldots, -l$; а $m_s = +{}^1/_2, -{}^1/_2$. Принцип Паули гласит, что в любом атоме данный набор пяти квантовых чисел n, l, s, m_l, m_s может иметь только один электрон. Из этого следует, что данные величины n и l могут иметь всего $2(2l+1)$ электронов. Они образуют замкнутую оболочку с орбитальным моментом, равным нулю, и сферическим распределением заряда. При заданном значении n величина l может принимать значения $0, 1, 2, \ldots, n-1$. Учитывая все возможные значения l, получаем, что данную величину n могут иметь $2n^2$ электронов, образующих замкнутую оболочку.

§ 5. ПРАВИЛА ОТБОРА И ИНТЕНСИВНОСТЬ ПЕРЕХОДОВ

Интенсивность перехода между двумя состояниями атома пропорциональна квадрату матричного элемента электрического дипольного момента, соответствующего переходу между этими состояниями

$$I \sim \left| \int \psi_2^* ez \psi_1 \, d\tau \right|^2 \tag{5.15}$$

и населенности начального состояния.

Величина матричного элемента зависит как от радиальной, так и от угловой части волновой функции. Радиальная часть волновой функции зависит от квантовых чисел n, l и от особенностей рассматриваемого атома. Обычно ее трудно вычислить точно. В то же время угловая часть волновой функции зависит только от квантовых чисел, характеризующих орбитальный момент, и не зависит от частных особенностей данного атома, поскольку электрон может рассматриваться движущимся в поле со сферическим потенциалом. Следовательно, изменения квантовых чисел орбитальных моментов, соответствующих переходам, при которых происходит излучение, подчиняются общим правилам отбора. Последние очень похожи на правила отбора, рассмотренные в гл. 1, § 4, и могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} &L' = L \pm 1,\ L, \\ &J' = J \pm 1,\ J \ (\text{но } J' \text{ и } J \text{ не могут} \\ &\text{быть одновременно равны нулю}), \\ &\textstyle\sum l_i \text{ меняет четность}, \\ &\Delta m_J = 0,\ \pm 1. \end{aligned} \tag{5.16}$$

Хотя эти правила отбора очень удобны для предсказания того, какие переходы могут произойти, они дают мало сведений об абсолютных и относительных интенсивностях переходов, которые часто зависят от радиальных частей волновых функций.

В тех случаях, когда начальные и конечные состояния переходов отличаются друг от друга только различной относительной ориентацией векторов **L**, **S** и **J**, радиальная часть матричного элемента (5.15) является постоянной. Относительные интенсивности таких переходов зависят только от квантовых чисел орбитальных моментов. Типичным примером такого

случая является группа компонент тонкой структуры «одного» перехода. Относительные интенсивности для этих компонент определяются следующими выражениями (Паулинг и Гаудсмит [29], Уайт [61]).

Для переходов $L \leftarrow L-1$:

$$J \leftarrow J-1, \quad I = \frac{B(L+J+S+1)(L+J+S)(L+J-S)(L+J-S-1)}{J},$$

$$J \leftarrow J, \quad I = -\frac{B(L+J+S+1)(L+J-S)(L-J+S)(L-J-S-1)(2J+1)}{J(J+1)}, \tag{5.17}$$

$$J \leftarrow J+1, \quad I = \frac{B(L-J+S)(L-J+S-1)(L-J-S-1)(L-J-S-2)}{(J+1)}.$$

Для переходов $L \leftarrow L$:

$$J \leftarrow J-1, \quad I = -\frac{A(L+J+S+1)(L+J-S)(L-J+S+1)(L-J-S)}{J},$$

$$J \leftarrow J, \quad I = \frac{A[L(L+1)+J(J+1)-S(S+1)]^2(2J+1)}{J(J+1)}, \tag{5.18}$$

$$J \leftarrow J+1, \quad I = -\frac{A(L+J+S+2)(L+J-S+1)(L-J+S)(L-J-S-1)}{(J+1)}.$$

В этих выражениях учтены как квадраты матричных элементов (5.15), так и относительные населенности различных уровней в предположении, что последние пропорциональны статистическим весам или M-вырождению.

Значения этих относительных интенсивностей приведены в Приложении I. Необходимо помнить, что при сравнении интенсивности линий с помощью (5.17) и (5.18) частоты, соответствующие этим линиям, должны быть близки. В противном случае интенсивности следует умножать на частотный фактор, который равен ν^4 для оптических линий испускания, и ν^2 для сверхвысокочастотного поглощения.

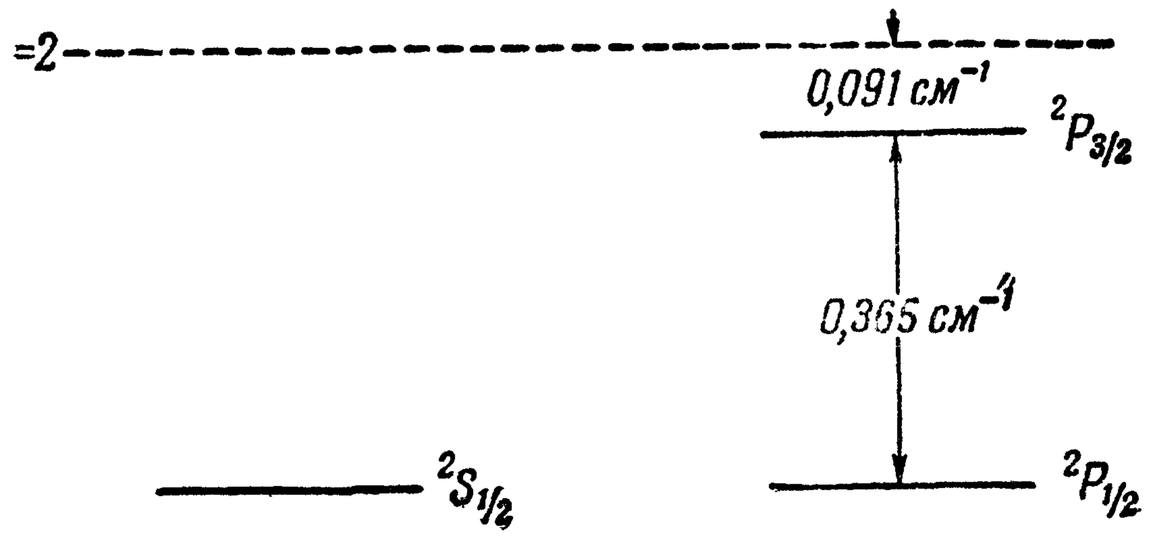
Эти формулы и данные в Приложении I зависят только от величины и направления моментов, которые складываются по определенному правилу и не зависят от характера «взаимодействия» между этими моментами. Следовательно, при соответствующей замене обозначений приведенные формулы и данные в Приложении I могут быть использованы для расчета интенсивностей переходов, которые характеризуются другими векторами моментов (не обязательно **L**, S и **J**).

Например, ядерный спин I может взаимодействовать с электронным орбитальным моментом J, образуя полный момент F. Различие в энергиях уровней, соответствующих разным значениям F, обусловливает возникновение сверхтонкой структуры. В этом случае относительные интенсивности различных компонент сверхтонкой структуры будут выражаться теми же формулами (5.17) и (5.18), если в последних заменить J на F, L на J и S на I. Здесь символ I не следует смешивать с тем же символом, обозначающим интенсивность в выражениях (5.17) и (5.18).

Легко выявить общий характер относительных интенсивностей компонент сверхтонкой структуры. Поле излучения взаимодействует прежде всего с орбитальным моментом и изменяет L на единицу, не изменяя S. Это объясняется тем, что воздействие электрической компоненты поля на заряд электрона гораздо больше воздействия магнитной компоненты поля на спин электрона. Если в результате перехода L увеличивается до $L+1$, а S не изменяется по величине и направлению, то следует ожидать, что J изменится приблизительно так же, как и L, т. е. увеличится до $J+1$. Из данных в Приложении I видно, что наиболее интенсивные переходы в большинстве случаев соответствуют одинаковым изменениям L и J. Справедливость этого утверждения становится особенно очевидной при больших L, когда квантовомеханические результаты лучше апроксимируются классическими.

§ 6. БОЛЕЕ ПОЛНАЯ ТЕОРИЯ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ

Большинство атомов настолько сложно, что теоретическое вычисление тонкой структуры с большей точностью, чем (5.13) и (5.14), оказывается весьма трудным и иногда даже невозможным. Однако атом водорода и водородоподобные одноэлектронные ионы еще достаточно просты, что позволяет провести значительно более точный расчет тонкой структуры. По этой причине спектр атома водорода, в особенности его тонкая структура, обычно является основным критерием справедливости атомной теории. Основы современной теории атома водорода и его тонкой структуры были заложены Дираком в 1928 г. Он предложил релятивистскую форму квантовой механики, из которой естественным образом вытекают такие свойства электрона, как спин и магнитный момент, — свойства, которые ранее постулировались дополнительно.



Фиг. 32. Тонкая структура уровня $n = 2$ атома водорода (согласно теории Дирака).
Пунктирной линией указано положение уровней в соответствии с теорией Бора, которая не учитывает тонкой структуры.

Согласно теории Дирака, уровни энергии водородоподобного атома описываются формулой

$$W = mc^2 (\{1 + (\alpha Z)^2 [n - |K| + (K^2 - \alpha^2 Z^2)^{1/2}]^{-2}\}^{-1/2} - 1), \qquad (5.19)$$

где $|K| = j + {}^1/_2$. Видно, что уровни энергии при заданных значениях n и j вырождены. Разлагая это выражение в ряд по степеням αZ, получаем

$$\frac{W_{nj}}{hc} = -\frac{Z^2 R}{n^2} - \frac{\alpha^2 Z^4 R}{n^3}\left[\left(j + \frac{1}{2}\right)^{-1} - \left(\frac{3}{4n}\right)\right] + \ldots, \qquad (5.20)$$

так что расщепление между ${}^2P_{3/2}$- и ${}^2P_{1/2}$-уровнями дублета тонкой структуры равно

$$\Delta\nu = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3 l\,(l+1)}, \qquad (5.21)$$

что согласуется с ранее полученным результатом [см. (5.13)], хотя здесь мы пренебрегли членами высоких порядков в разложении по αZ. На фиг. 32 изображены уровни $n = 2$ атома водорода в соответствии с теорией Дирака.

Оптические измерения тонкой структуры линии H_α водорода (переход с $n = 3$ на $n = 2$) показывают, что структура уровня водорода $n = 2$ находится в довольно хорошем хотя и не совсем полном согласии с предсказаниями теории Дирака. Однако водород является легким газом и его атомы обладают большими тепловыми скоростями. Вследствие эффекта Допплера это вызывает значительное уширение линий. Размытия спектральной картины, обусловленного этими причинами, даже при температурах жидкого воздуха достаточно для того, чтобы сделать это расхождение неопределенным. В то же время существуют некоторые указания на то, что ${}^2S_{1/2}$-уровень смещается вверх по отношению к P-уровням приблизительно на 0,03 $см^{-1}$, или на 1000 *мгц* (Хаустон [88], Пастернак [97], Вильямс [98]). Отметим, что другие авторы наблюдаемый сдвиг приписывали некоторой немонохроматичности источника света (Дринкуотер, Ричардсон и Вильямс [108]).

Еще в 1928 г. Гротриан отмечал [14], что правила отбора допускают переходы между состояниями с той же самой величиной n и что для

возбуждения таких переходов могут быть использованы радиоволны. Было сделано несколько попыток (Бетц [37], Хааз [68]) наблюдать переходы между $2s^2S_{1/2}$- и $2p^2P_{3/2}$-уровнями, которые в соответствии с теорией Дирака должны отстоять друг от друга на $\Delta\nu = 0{,}365$ *см* $^{-1}$, т. е. на 10 950 *мгц*. Для этой цели использовался искровой генератор, излучение от которого проходило через газоразрядную трубку с водородом. Бетц [37] наблюдал поглощение величиной порядка 25% на длинах волн 3, 9 и 27 *см*, но это поглощение казалось ему недопустимо большим. Хааз [68] вообще не обнаружил никакого резонансного поглощения.

По-видимому это расщепление можно обнаружить и путем непосредственного наблюдения сверхвысокочастотного поглощения. Атомы водорода можно возбудить до $2s^2S_{1/2}$- или $2p^2P_{3/2}$-состояний электрическим разрядом во влажном водороде. Переход из $^2P_{3/2}$-состояния более вероятен, так как это состояние имеет естественное время жизни τ_P лишь $1{,}6\cdot10^{-9}$ *сек*. Однако $2s\,^2S_{1/2}$-состояние метастабильно, так что атомы стремятся накопиться в нем и могут поглощать энергию высокочастотных колебаний путем переходов в $2p^2P_{3/2}$-состояние. Вместе с тем можно ожидать, что сравнительно малое электрическое поле будет вызывать эффект Штарка $^2S_{1/2}$-состояния, который сделает возможными переходы в основное состояние и значительно уменьшит время жизни $^2S_{1/2}$-состояния. Ризор [674] сделал неудачную попытку наблюдать непосредственное высокочастотное поглощение благодаря переходу $2p \leftarrow 2s$ в разрядной трубке.

Коэффициент поглощения в газе, у которого энергетические уровни заселены в соответствии с законом распределения Больцмана, определяется выражением (1.49). Чтобы использовать это выражение в рассматриваемом случае, когда все атомы находятся в нижнем состоянии данного перехода, необходимо его несколько изменить. С учетом этих изменений имеем

$$\gamma = \frac{8\pi^2 N}{3hc}\,\frac{|\,e\mathbf{r}\,|^2\nu\Delta\nu}{(\nu-\nu_0)^2+(\Delta\nu)^2}\,, \tag{5.22}$$

где γ — коэффициент поглощения высокочастотного излучения частоты ν, ν_0 — резонансная частота, а $|\,e\mathbf{r}\,|$ — матричный элемент дипольного момента, или умноженный на e матричный элемент радиус-вектора $\mathbf{r}$ атомного электрона, соответствующий переходу $2s^2S_{1/2} \longrightarrow 2p^2P_{3/2}$. Квадрат матричного элемента $|\,e\mathbf{r}\,|^2$ для этого перехода можно считать равным $6a_0^2$, где $a_0 = h^2/4\pi^2me^2$ — радиус первой боровской орбиты водорода. Если можно пренебречь уширением, вызванным столкновениями, то можно считать, что уширение $^2S_{1/2}$-состояния отсутствует, и полуширина линии равна как раз $1/(4\pi\tau_P)$, где τ_P — естественное время жизни $^2P_{3/2}$-состояния, равное $1{,}6\cdot10^{-9}$ *сек*. Это короткое время жизни обусловливает полуширину линии около 50 *мгц*. Число атомов N в $2s\,^2S_{1/2}$-состоянии очень трудно оценить. Однако грубая оценка при оптимальных условиях дает $N = 5\cdot10^{10}$ атомов в 1 *см*^{3} (Лэмб и Резерфорд [513]), так что, согласно (5.22), коэффициент поглощения получается равным

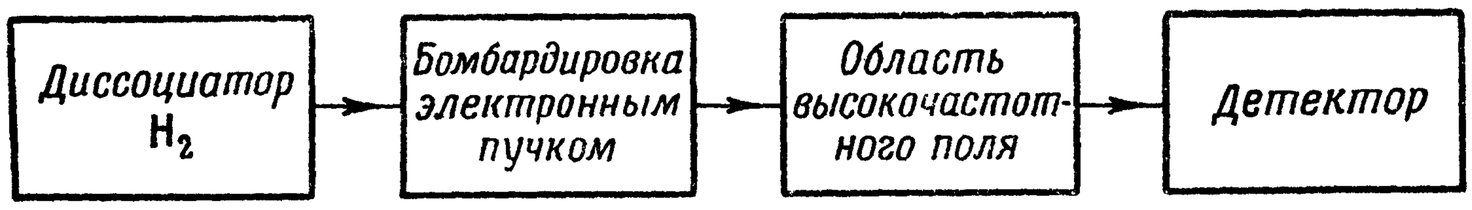
$$\gamma = 1{,}6\cdot10^{-4}\,см^{-1}. \tag{5.23}$$

Для радиоспектроскопии это большой коэффициент поглощения, но его измерение провести трудно вследствие большой ширины линии $1/(4\pi\tau_P)\approx$ ≈ 50 *мгц*. Если бы $^2P_{3/2}$-состояние было заметно населено, то эффективное поглощение могло бы быть уменьшено переходами в обратном направлении. Дополнительное усложнение вносится поглощением свободных электронов в разрядной трубке, которое имеет непрерывный спектр. В обычном случае оно имеет порядок $10^{-4}\,см^{-1}$.

Казалось бы, что тонкую структуру водорода можно определить путем непосредственного наблюдения поглощения. Однако до сих пор ни один эксперимент такого типа не дал положительного результата. Решающим

экспериментом, который весьма удобен для точного измерения резонансного поглощения, оказался эксперимент Лэмба и Резерфорда [513], основанный на методе атомных пучков. Блок-схема использовавшейся ими аппаратуры приведена на фиг. 33.

Молекулы водорода диссоциировали в печи, и с помощью коллимирующих щелей образовывался атомный пучок. Путем электронной бомбардировки некоторая часть атомов возбуждалась до метастабильного $2s^2S_{1/2}$-состояния. После этого пучок проходил через область сверхвысокочастотного поля и затем попадал на детектор. Детектор представлял собой вольфрамовую полоску, из которой метастабильные атомы выбивали электроны, отдавая им свою энергию возбуждения. Атомы в основном состоянии не детектировались.



Ф и г. 33. Блок-схема аппаратуры Лэмба и Резерфорда для измерения тонкой структуры водорода.

Сверхвысокочастотное поле соответствующей частоты индуцирует переход из $2s^2S_{1/2}$-состояния в $2p^2P_{3/2}$-состояние, из которого атомы быстро переходят в основное состояние. Так как плотность пучка мала, то для увеличения населенности $2p^2P_{3/2}$-состояния оказалось достаточным приложить небольшое поле резонансной частоты.

Чтобы избежать необходимости изменять частоту поля в широком диапазоне, в пределах которого трудно поддерживать постоянную мощность, в области, где происходили переходы, было создано переменное магнитное поле. При этом наблюдался эффект Зеемана данного перехода, а частота при отсутствии поля определялась экстраполяцией.

Лэмбом и Скиннером была исследована тонкая структура однократно ионизованного гелия [407, 514]. В этом случае переход из метастабильного состояния под воздействием поля высокой частоты фиксировался путем наблюдения ультрафиолетовых фотонов, испускаемых при переходе в основное состояние.

Как у водорода, так и у гелия было обнаружено, что $2\,s^2S_{1/2}$-уровень, выше, чем $2p^2P_{1/2}$. Вместе с тем расщепление между $2p^2P_{1/2}$- и $2\,p^2P_{3/2}$-уровнями в водороде находится в согласии с выражением (5.22) (Дейхоф и Трибвассер [876]). Для водорода измеренное расщепление между $2\,s^2S_{1/2}$- и $2p^2P_{1/2}$-уровнями оказалось равным $1057{,}777 \pm 0{,}10$ *мгц* (Трибвассер, Дейхоф и Лэмб [975]). В ионизованном гелии расщепление между соответствующими уровнями равно $14\,020 \pm 100$ *мгц* (Лэмб и Скиннер [514]). Чтобы достигнуть такой точности в определении центра уширенной линии, необходим тщательный учет факторов, оказывающих влияние на форму и положение линии [876, 975].

Обнаруженный сдвиг вверх $2s^2S_{1/2}$-уровня в настоящее время достаточно хорошо объяснен взаимодействием электронов атома с их полем излучения (Бете [196]). Соответствующие вычисления очень трудно провести точно, но полученный сдвиг для водорода согласуется с наблюдавшимся в пределах 0,5 *мгц* [975].

По-видимому, простейшим атомом с теоретической точки зрения является позитроний. Он состоит только из позитрона и электрона, и, следовательно, усложнения, связанные с силами с малым радиусом действия, характерными для тяжелых нуклонов, отсутствуют. Этот атом нестабилен и распадается приблизительно за 10^{-8} *сек* с аннигиляцией электрона и позитрона и испусканием двух или трех γ-квантов. В силу этого позитроний трудно доступен для

экспериментального изучения; он был открыт совсем недавно (Дойч [605]). Из состояния с $J = 0$ испускаются два γ-кванта в противоположных направлениях. Чтобы было обеспечено сохранение момента количества движения из состояния с $J = 1$, должно испускаться 3 фотона; следовательно, это состояние имеет большее время жизни. Если сверхвысокочастотным полем можно было бы индуцировать переход из состояния $J = 1$ в состояние $J = 0$, то триплет позитрония обратился бы в синглет и этот переход можно было бы обнаружить по увеличению двухквантовой аннигиляции. Для такого прямого эксперимента необходима частота около $2 \cdot 10^5$ *мгц*.

В то же время, если использовать эффект Зеемана, то для измерения сверхтонкой структуры позитрония можно применять более низкие частоты. В магнитном поле состояние с $J = 1$ расщепляется на компоненты с $M = 0$ и $M = \pm 1$. Состояние с $M = 0$ имеет в некотором смысле синглетный характер, так что при аннигиляции может возникнуть два кванта. Вайнштейн, Дойч и Браун использовали излучение при аннигиляции для обнаружения переходов между уровнями $J = 1$, $M = \pm 1$ и $J = 0$, которые индуцировались сверхвысокочастотным полем. Так как зеемановское расщепление частично зависит от соотношения между величинами магнитного поля и синглетно-триплетным расщеплением, то в этом измерении определялось расщепление в тонкой структуре между состояниями $J = 0$ и $J = 1$, которое оказалось равным $(2{,}0338 \pm 0{,}0004) \cdot 10^5$ *мгц*. Вычисленная величина, равная $2{,}0337 \cdot 10^5$ *мгц* (Карплус и Клейн [770]), находится в очень хорошем согласии с измеренной.

С помощью радиоспектроскопических методов может быть изучена тонкая структура и некоторых других атомов. Однако во многих случаях она настолько велика, что частоты переходов не лежат в сверхвысокочастотном диапазоне; кроме того, иногда оба состояния имеют настолько малое время жизни, что применение радиоспектроскопических методов затруднительно.

§ 7. СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА

Атомные ядра имеют радиусы порядка 10^{-12} *см*, и, следовательно, они очень малы по сравнению с размерами электронных орбит (10^{-8} *см*). Кроме того, ядра примерно в 10^4 раз тяжелее электронов. Поэтому энергетические уровни электронов могут быть получены с достаточно хорошим приближением, если рассматривать ядра как точечные заряды с бесконечными массами. И все же при тщательных исследованиях атомных спектров часто выявляются эффекты, хотя и очень малые, обусловленные тем, что размеры и массы ядер конечны. Эти эффекты называют сверхтонкой структурой, ибо соответствующее им очень малое расщепление линий атомных спектров обычно гораздо меньше, чем тонкая структура.

Если рассматривать ядро не как точечный заряд, то следует учесть, что ядро имеет некоторое распределение зарядов и что эти распределенные заряды, находясь в движении, могут создавать магнитные поля и иметь некоторый момент количества движения. Как и в случае атома или вообще любой квантовомеханической системы, момент ядра должен быть равен $Ih/2\pi$, где I — целое или полуцелое число, обычно называемое ядерным спином.

Некоторые типы взаимодействий между ядрами и электронами, приводящих к сверхтонкой структуре, не зависят от относительной ориентации ядерного спина I и электронного момента количества движения J. К ним относятся малые сдвиги уровней вследствие конечности массы ядра, отклонения электронного потенциала от кулоновского, в случае когда электроны находятся в пределах радиуса действия ядерных сил, а также сдвиги, обусловленные изотропной (т. е. не зависящей от ядерной ориентации) поляризацией ядра электронными полями. Эти эффекты проявляются в небольших

изменениях уровня энергии каждого электрона и обычно могут быть обнаружены только путем исследования различия в этих уровнях у двух или большего числа изотопов. Поэтому такие эффекты называются «изотопическими эффектами». Таким образом, данный химический элемент имеет некоторое число слегка различных налагающихся друг на друга спектров, каждый из которых связан с отдельным изотопом этого элемента. Поскольку изотопические эффекты не представляют собой малых расщеплений энергетических уровней какой-либо одной атомной системы и имеют очень небольшие различия между спектрами разных атомных систем, то, вообще говоря, в радиоспектроскопии они не наблюдаются.

С другой стороны, «сверхтонкие» взаимодействия, зависящие от ориентации ядра, обусловливают малые расщепления электронных энергетических уровней, которые часто наблюдаются с помощью радиоспектроскопических методов. Эти эффекты могут иметь либо электрическую, либо магнитную природу. Для атомов обычно более характерны магнитные эффекты, а в молекулах преобладают электрические эффекты, которые мы и рассмотрим в первую очередь.

Сверхтонкая структура, обусловленная распределением электрических зарядов в ядре. Движение центра масс ядра не зависит от различных возможных ориентаций ядра, и, следовательно, естественно выбрать центр масс за начало координат. Пусть V_0 — электростатический потенциал в точке центра масс ядра, создаваемый всеми электронными зарядами в атоме, а $\partial V_0/\partial x$ — его производная в этой точке. Электростатическая энергия заряда $\rho(x,y,z)\Delta x\Delta y\Delta z$, где ρ — плотность заряда в ядре, равна $\Delta W = \rho\Delta x\Delta y\Delta z V(x,y,z)$.

Разлагая V в ряд, получаем

$$\Delta W = \rho\Delta\tau\left[V_0 + x\frac{\partial V_0}{\partial x} + y\frac{\partial V_0}{\partial y} + z\frac{\partial V_0}{\partial z} + \frac{1}{2}x^2\frac{\partial^2 V_0}{\partial x^2} + \frac{1}{2}y^2\frac{\partial^2 V_0}{\partial y^2} + \frac{1}{2}z^2\frac{\partial^2 V_0}{\partial z^2} + xy\frac{\partial^2 V_0}{\partial x\,\partial y} + yz\frac{\partial^2 V_0}{\partial y\,\partial z} + zx\frac{\partial^2 V_0}{\partial x\,\partial z} + \ldots + \frac{x^n y^m z^p}{n!m!p!}\frac{\partial^{n+m+p}V_0}{\partial x^n\,\partial y^m\,\partial z^p} + \ldots\right], \quad (5.24)$$

где $\Delta\tau = \Delta x\,\Delta y\,\Delta z$ — элемент объема. Интегрируем по всему объему ядра:

$$W = \int \rho(x,\ y,\ z)\left[V_0 + x\frac{\partial V_0}{\partial x} + y\frac{\partial V_0}{\partial y} + z\frac{\partial V_0}{\partial z} + \frac{1}{2}x^2\frac{\partial^2 V_0}{\partial x^2} + \frac{1}{2}y^2\frac{\partial^2 V_0}{\partial y^2} + \frac{1}{2}z^2\frac{\partial^2 V_0}{\partial z^2} + xy\frac{\partial^2 V_0}{\partial x\,\partial y} + yz\frac{\partial^2 V_0}{\partial y\,\partial z} + zx\frac{\partial^2 V_0}{\partial z\,\partial x} + \ldots\right]dv. \quad (5.25)$$

Первый член может быть легко проинтегрирован и дает ZeV_0, где Z — порядковый номер ядра, а Ze — его полный заряд. Этот член не зависит ни от размеров, ни от формы ядра. Второй член имеет вид

$$\frac{\partial V_0}{\partial x}\int \rho(x,\ y,\ z)\,x\,dv,$$

причем интеграл представляет проекцию дипольного момента ядра на направление оси x. Если этот дипольный момент ядра не является результатом воздействия внешнего поля, например поля электронов, а является свойством самого ядра, то можно показать, что он равен нулю (за исключением очень редких случаев). Предположим, что волновая функция, а следовательно, и распределение зарядов ядра известны и что дипольный момент ядра в направлении оси x, $\int \rho x\,dx\,dy\,dz$, равен μ_x. Если теперь положительные направления осей x, y и z изменить на обратные, то можно найти новую волновую функцию и новое распределение зарядов, которые в новой системе координат x', y', z' будут полностью совпадать с волновой функцией и распределением зарядов в старой системе x, y, z. Это свойство обусловлено тем, что для всех известных сил, действующих в ядре,

гамильтониан и волновое уравнение зависят только от четных степеней координат и, следовательно, они не меняются при изменении знаков всех координат на обратные. Поэтому плотность заряда в точке x заменится на ту же плотность при x' (или $-x$). Однако при такой инверсии всех координат направление момента количества движения останется прежним и в новой системе координат дипольный момент μ_x будет иметь ту же величину, но противоположное направление, т. е. $\mu_{x'} = -\mu_x$. В то же время другие характеристики ядра, в том числе и момент количества движения ядра, будут оставаться неизменными. Отсюда следует, что если дипольный момент ядра направлен в сторону его момента количества движения, то должно существовать вырожденное состояние ядра, т. е. состояние с той же энергией, но с противоположно направленным дипольным моментом. В действительности таких вырожденных состояний не встречается и, следовательно, ядро не имеет собственного дипольного момента [1]). Если ядро имеет момент I, то существует $2I+1$ различных возможных состояний, имеющих одинаковую энергию, которые соответствуют разным величинам M_I — проекций I на заданное направление. Может показаться, что вследствие этого вырождения возможно существование дипольного момента. Однако поскольку оператор момента количества движения подобен гамильтониану в том отношении, что он не меняет знака при инверсии координат, то из аргументов, подобных приведенным выше, вытекает что для существования дипольного момента необходимо, чтобы система имела два вырожденных состояния с одинаковыми энергиями и одинаковыми величинами M_I. Таким образом, может быть показано, что все члены выражения (5.25), содержащие нечетные степени координат, обычно будут обращаться в нуль. Однако такие члены, как $\int \frac{1}{2}\rho x^2\,dv$ или $\int \rho xy\,dv$, могут и не быть равны нулю, так как они не меняют знака при инверсии координат. Эти члены связаны с квадрупольным моментом ядра.

Прежде чем преобразовывать эти члены к более удобному виду, сделаем некоторые замечания относительно порядка их величины. Потенциал V, обусловленный электроном, равен e/r_e, где r_e — расстояние между электроном и ядром. Поэтому $\partial^2 V/\partial x^2$, грубо говоря, равно e/r_e^3. Интеграл $\int \frac{1}{2}\rho x^2\,dv$ имеет порядок $\int \rho r_n^2\,dv = Zer_n^2$, где r_n — радиус ядра. Следовательно, член $\partial^2 V/\partial x^2 \int \frac{1}{2}\rho x^2\,dv$ равен приблизительно $Ze^2 r_n^2/r_e^3$. Его можно сравнить с первым членом разложения $ZeV = Ze^2/r_e$, соответствующим электростатической энергии точечного ядра. Отношение этих двух членов равно r_n^2/r_e^2, или 10^{-8}, если считать, что $r_n = 10^{-12}$ *см*, а средняя величина r_e имеет порядок 10^{-8} *см*. Обычно электростатическая энергия имеет порядок 10^5 *см*$^{-1}$, так что энергия, связанная с малыми поправочными членами этого типа, должна быть порядка 0,001 *см*$^{-1}$, или 30 *мгц*. Не равные нулю члены еще более высокого порядка в разложении (5.24) содержат четвертые степени координат $[x^4(\partial^4 V/\partial x^4), \ldots]$; они связаны с гексадекапольным (16-польным) моментом ядра и, по-видимому, примерно в 10^8 раз меньше квадрупольных членов. В большинстве случаев это означает, что они

---

[1]) Подобное доказательство остается в силе для любых систем; можно показать, что при отсутствии вырождения дипольный момент всегда равен нулю. Когда говорят, что молекула имеет постоянный дипольный момент, это на самом деле не означает, что молекула имеет средний дипольный момент в каком-либо направлении, если при этом отсутствует вырождение и нет внешнего поля. Существование дипольного момента у больших макроскопических скоплений зарядов можно отнести только за счет тесного пространственного сближения и, следовательно, эффективного вырождения вращательных уровней энергии таких больших систем.

должны быть порядка всего нескольких герц; следовательно, эти члены слишком малы, чтобы можно было их обнаружить при современной экспериментальной технике.

Часть членов выражения (5.25), содержащих вторую производную потенциала, не зависит от ориентации ядра. Чтобы выделить эту часть, мы выпишем ее отдельно:

$$\int \frac{1}{6} \rho (x^2 + y^2 + z^2) \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) dv,$$

или

$$\nabla^2 V \int \frac{1}{6} \rho r^2 \, dv.$$

Если электроны не проникают в ядро, то $\nabla^2 V$ равно нулю везде, где ρ не равно нулю, и, следовательно, этот интеграл обращается в нуль. Если же электрон проникает в ядро, то энергия, соответствующая этому интегралу, выражает отклонение от кулоновского поля в пределах радиуса ядра и составляет существенную часть атомного изотопического сдвига.

Электрический квадрупольный момент. Если в выражении (5.25) пренебречь членами, не зависящими от ориентации ядра, а также дипольными членами, которые, как было показано выше, обращаются в нуль, то оставшиеся члены будут описывать ядерное квадрупольное взаимодействие, которое можно записать в виде

$$W_Q = \frac{1}{6} \int \rho \left[(3x^2 - r^2) \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + (3y^2 - r^2) \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + (3z^2 - r^2) \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + \right.$$
$$\left. + 6xy \frac{\partial^2 V}{\partial x \, \partial y} + 6yz \frac{\partial^2 V}{\partial y \, \partial z} + 6zx \frac{\partial^2 V}{\partial z \, \partial x} \right] dv, \quad (5.26)$$

или в виде

$$W_Q = -\frac{1}{6} \mathbf{Q} : \nabla \mathbf{E}. \quad (5.27)$$

Последнее выражение представляет собой внутреннее произведение диадика [1]) квадрупольного момента ядра

$$\mathbf{Q} = \int (3\mathbf{rr} - r^2 \mathbf{1}) \rho \, dx \, dy \, dz \quad (5.28)$$

на градиент электрического поля, обусловленного электронным зарядом.

Свойства диадиков описаны в работах [71, 116]. Диадик $\mathbf{AB}$ образуется из двух векторов $\mathbf{A} = A_x\mathbf{i} + A_y\mathbf{j} + A_z\mathbf{k} = \sum_n A_n \mathbf{e}_n$ и $\mathbf{B} = B_x\mathbf{i} + B_y\mathbf{j} + B_z\mathbf{k} = \sum_n B_n \mathbf{e}_n$, где $\mathbf{e}_n$ — один из трех единичных векторов $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$ или $\mathbf{k}$. Диадик имеет девять компонент и может быть записан в виде $\sum_{nm} A_n B_m e_n e_m$. С помощью единичного диадика $\mathbf{1}$ обозначается выражение $\mathbf{ii} + \mathbf{jj} + \mathbf{kk}$. Следует отметить, что единичный диадик диагонален, так как он не содержит «перекрестных членов» типа $\mathbf{ij}$ или $\mathbf{jk}$. Внутренним произведением двух диадиков $\mathbf{AB} : \mathbf{CD}$ называется скалярное выражение $\sum_{nm} A_m B_n C_n D_m$, являющееся аналогом скалярного произведения двух векторов [2]).

Соответствующим выбором системы координат любой симметричный диадик, в том числе и диадик квадрупольного момента, может быть приведен

---

[1]) Здесь авторы используют редко употребляемые и не встречающиеся в нашей литературе диадичные обозначения. Обычно для описания квадрупольного взаимодействия пользуются тензорными обозначениями, см., например, в работах [272], § 40, 41 и [322], § 74. — *Прим. ред.*

[2]) Читатель, знакомый с тензорными обозначениями, легко заметит, что диадик $\mathbf{AB}$ эквивалентен прямому произведению двух векторов $A_i B_k$, или тензору второго ранга $C_{ik} = A_i B_k$. Единичный диадик $\mathbf{1}$ эквивалентен единичному тензору δ_{ik}. Внутреннее произведение двух диадиков $\mathbf{G} : \mathbf{F}$ эквивалентно скалярному произведению двух тензоров $G_{ik} F_{ki}$. — *Прим. ред.*

к диагональному виду. Таким путем можно обратить в нуль все члены диадика, за исключением тех, которые умножаются на **ii**, **jj** или **kk**.

Заряды в ядрах очень быстро вращаются вокруг оси, совпадающей по направлению с ядерным спином. Если провести усреднение по времени, причем период усреднения выбрать настолько большим, чтобы в течение его ядерные частицы успели сделать много оборотов, и настолько малым, чтобы за это время электроны или другие заряды вне ядра не успели заметно изменить своего положения, то градиент электрического поля можно считать постоянным, а распределение заряда в ядре цилиндрическим. Введем новую систему координат, у которой ось z_n направлена вдоль спина ядра. В этой системе координат все недиагональные члены **Q** обратятся в нуль, а между диагональными членами будут иметь место соотношения

$$\int \rho\,(3x_n^2 - r^2)\,dv = \int \rho\,(3y_n^2 - r^2)\,dv = -\frac{1}{2}\int \rho\,(3z_n^2 - r^2)\,dv. \qquad (5.29)$$

Таким образом, весь диадик квадрупольного момента можно выразить через одну постоянную, которую обычно принято называть ядерным квадрупольным моментом

$$Q = \frac{1}{e}\int \rho\,(3z_n^2 - r^2)\,dx\,dy\,dz, \qquad (5.30)$$

где e — заряд протона. Из выражения (5.30) следует, что у ядер, обладающих сферическим распределением зарядов, квадрупольный момент равен нулю, так как среднее значение $3z_n^2$ как раз равно средней величине $r^2 = x_n^2 + y_n^2 + z_n^2$. Поэтому величина квадрупольного момента может рассматриваться как мера отклонения распределения зарядов в ядре от сферического. Если распределение зарядов имеет несколько вытянутую форму вдоль направления оси z_n, то величина Q положительна, если же оно имеет сплющенную форму в направлении этой оси, то Q отрицательно. Согласно выражению (5.26), квадрупольная энергия равна

$$W_Q = \frac{e}{6}Q\left[\frac{\partial^2 V}{\partial z_n^2} - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y_n^2}\right)\right]. \qquad (5.31)$$

Если потенциал V целиком создается зарядами, расположенными вне ядра, то в силу уравнения Лапласа

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y_n^2} = -\frac{\partial^2 V}{\partial z_n^2}$$

и

$$W_Q = \frac{e}{4}Q\,\frac{\partial^2 V}{\partial z_n^2}. \qquad (5.32)$$

Потенциал V создается электронами, которые находятся в настолько быстром движении, что ось z_n можно считать неподвижной в течение промежутка времени, за который электроны успевают несколько раз обернуться вокруг ядра (т. е. успевают занять все свои возможные положения). Следовательно, выражение (5.31) можно усреднить по всем возможным положениям электронов

$$W_Q = \frac{e}{6}Q\left[\frac{\partial^2 V}{\partial z_n^2} - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y_n^2}\right)\right]_{\text{ср.}}, \qquad (5.33)$$

или, используя уравнение Лапласа,

$$W_Q = \frac{e}{4}Q\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_n^2}\right)_{\text{ср.}}. \qquad (5.34)$$

Если средняя плотность электронов обладает сферической симметрией, то

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_n^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial y_n^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial z_n^2} \quad \text{и} \quad W_Q = 0.$$

Поскольку большую вероятность находиться внутри ядра имеют только s-электроны, плотность которых распределена сферически симметрично, то обычно полагают

$$W_Q = \frac{e}{4} Q \left(\frac{\partial^2 V'}{\partial z_n^2} \right)_{\text{ср.}}, \tag{5.35}$$

где V' — потенциал, создаваемый электронами, находящимися вне некоторой малой сферы, окружающей ядро. Это вносит малую ошибку, так как p- или d-электроны, не обладающие сферическим распределением, имеют хотя и малую, но конечную вероятность находиться внутри ядра. Однако плотность p-электронов в центре ядра должна быть равна нулю, а их средняя плотность внутри ядра имеет порядок величин $e(r^2/r_e^5)$, где r — расстояние от центра ядра, а r_e — радиус электронной орбиты. Из уравнения Пуассона вытекает, что величины $(\partial^2 V/\partial x_n^2)$ и $(\partial^2 V/\partial y_n^2)$, созданные этими p-электронами, не могут превосходить значение $e(r_n^2/r_e^5)$. Поправка к энергии, которой мы пренебрегли, имеет, следовательно, порядок

$$eQ \frac{er_n^2}{r_e^5} \approx \frac{e^2 r_n^4}{r_e^5},$$

или порядок величины гексадекапольного момента, т. е. она не обнаруживается при наблюдении. В результате этого квадрупольную энергию можно определить без этой малой поправки следующим образом:

$$\frac{eQ}{4} \left(\frac{\partial^2 V'}{\partial z_n^2} \right)_{\text{ср.}},$$

или, опуская штрих,

$$\frac{eQ}{4} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_n^2} \right)_{\text{ср.}}.$$

Рассмотрим теперь вопрос о градиенте электрического поля по направлению оси ядра $(\partial^2 V/\partial z_n^2)_{\text{ср.}}$, которое создается электронами. Среднее электрическое поле обладает аксиальной симметрией относительно оси, параллельной моменту количества движения электронов $\mathbf{J}(h/2\pi)$ или J; диадик, или тензор $(-\nabla\mathbf{E})_{\text{ср.}}$, будет диагонален, имея следующие компоненты:

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} \right)_{\text{ср.}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y_1^2} \right)_{\text{ср.}} = \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial z_1^2} \right)_{\text{ср.}}.$$

Здесь ось z_1 направлена вдоль момента количества движения электронов. Эти компоненты можно легко записать в ядерной координатной системе. Если θ — угол между I и J или между z_n и z_1 и если x_1 и x_n выбраны параллельными друг другу, то

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_n^2} \right)_{\text{ср.}} = \sin^2\theta \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y_1^2} \right)_{\text{ср.}} + \cos^2\theta \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_1^2} \right)_{\text{ср.}} = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_1^2} \right)_{\text{ср.}}, \tag{5.36}$$

и, обозначая $(\partial^2 V/\partial z_1^2)_{\text{ср.}} \equiv q_J$, получаем для квадрупольной энергии выражение

$$W_Q = \frac{eq_J Q}{4} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}. \tag{5.37}$$

Выражение (5.37) для квадрупольной энергии является вполне точным только в классическом предельном случае, но, поскольку квантовые числа I и J обычно малы, вполне точный результат может быть получен только

квантовомеханическим путем, что впервые сделал Казимир [78]. Для квантовомеханического вывода запишем гамильтониан системы в виде [см. (5.27)]

$$\hat{H} = -\frac{1}{6}\hat{\mathbf{Q}} : (\widehat{\nabla\mathbf{E}}).$$

Здесь $\hat{\mathbf{Q}}$ и $(\widehat{\nabla\mathbf{E}})$ нужно рассматривать как операторы, собственные значения которых вычисляются с помощью ядерной и электронной волновых функций следующим способом. Оператор $\frac{3}{2}(\hat{\mathbf{I}}\hat{\mathbf{I}} + \widetilde{\hat{\mathbf{I}}\hat{\mathbf{I}}} - I^2\mathbf{1})$ так же зависит от ориентации ядер, как и оператор $\hat{\mathbf{Q}}$, который пропорционален $3\mathbf{rr} - r^2\mathbf{1}$. Следовательно, матричные элементы этого оператора, соответствующие переходу между состояниями с различной ориентацией, должны совпадать с точностью до коэффициента пропорциональности с соответствующими матричными элементами оператора $\hat{\mathbf{Q}}$ (более полное изложение дано в работе [1102], стр. 16).

$$(Im_I|\hat{\mathbf{Q}}|Im_I) = \text{const}\left[Im_I\left|\frac{3}{2}(\hat{\mathbf{I}}\hat{\mathbf{I}} + \widetilde{\hat{\mathbf{I}}\hat{\mathbf{I}}}) - I^2\mathbf{1}\right|Im_I\right], \qquad (5.38)$$

где I и m_I — квантовые числа спина ядра и проекции этого спина на выбранную в пространстве ось z. Оператор $\frac{3}{2}(\hat{\mathbf{I}}\hat{\mathbf{I}} + \widetilde{\hat{\mathbf{I}}\hat{\mathbf{I}}})$, где $\widetilde{\hat{\mathbf{I}}\hat{\mathbf{I}}}$ обозначает транспонированное $\hat{\mathbf{I}}\hat{\mathbf{I}}$, взят в симметризованной форме, так как $\hat{\mathbf{Q}}$ является симметричным оператором. Чтобы вычислить коэффициент пропорциональности, рассмотрим zz-компоненту в состоянии с $m_I = I$

$$(II|Q_{zz}|II) = \text{const}\,(II|3I_z^2 - I^2|II) = \text{const}\,[3I^2 - I(I+1)]. \qquad (5.39)$$

Здесь величина I_z^2 заменена ее собственным значением I^2. В пределе величина $(II|Q_{zz}|II)$ должно соответствовать классическому квадрупольному моменту eQ, и поэтому в квантовой механике квадрупольный момент мы определим через эту величину. Следовательно, $eQ = \text{const}\,I(2I-1)$, и

$$\hat{\mathbf{Q}} = \frac{eQ}{I(2I-1)}\left[\frac{3}{2}(\hat{\mathbf{I}}\hat{\mathbf{I}} + \widetilde{\hat{\mathbf{I}}\hat{\mathbf{I}}}) - I^2\mathbf{1}\right]. \qquad (5.40)$$

Аналогично можно показать, что

$$(\widehat{\nabla\mathbf{E}}) = \frac{q_J}{J(2J-1)}\left[\frac{3}{2}(\hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{J}} + \widetilde{\hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{J}}}) - J^2\mathbf{1}\right], \qquad (5.41)$$

где $q_J = (JJ|\partial^2 V/\partial z^2|JJ)$. Выражение (5.41) справедливо в общем случае только тогда, когда J является «хорошим» квантовым числом.

Поскольку потенциал, создаваемый зарядом e в месте нахождения ядра, равен

$$\frac{e}{r} = \frac{e}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}},$$

где r — расстояние от заряда до ядра, то

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = e\frac{3z^2 - r^2}{r^5} = e\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3},$$

где θ — угол между осью z, фиксированной в пространстве, и радиус-вектором $\mathbf{r}$. Отсюда вытекает, что

$$q_J = \int \rho_{JJ}\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\,d\tau = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_i^2}\right)_{\text{ср.}}, \qquad (5.42)$$

где ρ_{JJ} — плотность электронного заряда в состоянии с $m_J = J$. Если учиты-

вается только один электрон с волновой функцией ψ, то

$$q_J = e \int \psi_{JJ}^* \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \psi_{JJ} d\tau. \tag{5.43}$$

Оператором квадрупольной энергии является $\hat{\mathbf{W}} = -{}^1/_6 \hat{\mathbf{Q}} : (\widehat{\nabla \mathbf{E}})$. В случае, когда J является «хорошим» квантовым числом, из соотношений (5.40) и (5.41), используя правила коммутации для компонент моментов количества движения, можно получить выражение для оператора квадрупольной энергии

$$\frac{1}{2} \frac{eq_J Q}{I(2I-1)J(2J-1)} \left[3(\hat{\mathbf{I}}\cdot\hat{\mathbf{J}})^2 + \frac{3}{2}(\hat{\mathbf{I}}\cdot\hat{\mathbf{J}}) - I^2 J^2 \right]. \tag{5.44}$$

Для рассмотрения недиагональных элементов по J нужно использовать оператор квадрупольной энергии в приведенной выше форме. Можно легко показать, что, когда I и J принимают достаточно большие значения, выражение (5.44) переходит в классическое выражение (5.37), ибо $\hat{\mathbf{I}}\cdot\hat{\mathbf{J}}$ переходит в $IJ\cos\theta$.

Полный момент количества движения системы, измеряемый в единицах $h/2\pi$ и равный $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$, является постоянным, как и его проекция на заданную ось

$$m_F = m_I + m_J.$$

Следовательно, для вычисления матричных элементов удобно представление F, m_F. В этом представлении I^2, J^2 и $\hat{\mathbf{I}}\cdot\hat{\mathbf{J}}$ будут диагональны, так что матричные элементы выражения (5.44) могут быть легко вычислены. Диагональные элементы этих операторов равны $I(I+1)$, $J(J+1)$ и $C/2$ соответственно, где

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1).$$

Следовательно

$$W_Q = \frac{1}{2} \frac{eq_J Q}{I(2I-1)J(2J-1)} \left[\frac{3}{4} C(C+1) - I(I+1)J(J+1) \right]. \tag{5.45}$$

С помощью формулы (5.45) можно легко вычислить уровни энергии сверхтонкой структуры, обусловленной квадрупольным взаимодействием. Величина квадрупольного эффекта определяется постоянной квадрупольной связи eqQ, в которую входит как ядерный квадрупольный момент Q, так и вторая производная от потенциала q_J, взятая по направлению момента количества движения электронов. Рассматриваемая постоянная связи может лежать в пределах от нуля до нескольких десятых обратных сантиметров, т. е. тысяч мегагерц, и может быть, конечно, либо положительной, либо отрицательной. Вычисление величины q_J будет рассмотрено подробнее в гл. 9. Если q_J известно, то определение постоянной квадрупольной связи позволяет вычислить Q.

Поляризуемость ядра. Другим типом электростатического взаимодействия является поляризация ядра. Сильные электростатические поля, создаваемые электронами в атоме, индуцируют небольшой дипольный момент у ядра. Благодаря этому сила взаимодействия электронов с ядром несколько увеличивается, что приводит к некоторому снижению электронных энергетических уровней, которое зависит от ядерной поляризации и квадрата напряженности электрического поля.

Поляризуемость ядра α_z вдоль направления спина не обязательно равна поляризуемости α_x в направлении, перпендикулярном спину. Следовательно, энергия поляризации зависит от ориентации спина по отношению к электрическому полю. Поскольку поляризуемость, так же как и квадрупольный момент, является симметричным тензором, нетрудно показать, что энергия поляризации имеет ту же зависимость от ориентации ядра, что

и энергия квадрупольного взаимодействия. Гюнтер-Мор, Гешвинд и Таунс показали [623], что энергия поляризации зависит от ориентации ядра следующим образом:

$$W_A = \frac{e}{3} \frac{(\alpha_z - \alpha_x) p_J}{I(2I-1) J(2J-1)} \left[\frac{3}{4} C(C+1) - I(I+1) J(J+1) \right]. \quad (5.46)$$

Это выражение очень похоже на выражение (5.45) для квадрупольной энергии. Здесь вместо q_J входит p_J, которое определяется аналогично (5 42), а именно

$$p_J = \int \rho_{JJ} \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^4} d\tau = \frac{2}{e} (E_z^2 - E_x^2)_{\text{ср}}. \quad (5\ 47)$$

Постоянная связи $ep_J(\alpha_z - \alpha_x)$ эквивалентна постоянной $\frac{3}{2} eq_J Q$, и во многих случаях эти две постоянные экспериментально неразличимы. Разность классических поляризуемостей $\alpha_z - \alpha_x$ может быть выражена при квантово-механическом анализе следующим образом:

$$\alpha_z - \alpha_x = \frac{2I\ (I+1)}{2I-1} \sum_n \frac{|\mu_{0n}|^2_{M=I} - |\mu_{0n}|^2_{M=I-1}}{W_n - W_0}, \quad (5.48)$$

где $|\mu_{0n}|$ — матричный элемент z-компоненты электрического дипольного момента, соответствующего переходу между основным состоянием с энергией W_0 и возбужденным состоянием с энергией W_n. Индексы $M = I$ и $M = I - 1$ указывают, что матричные элементы соответствуют состояниям с проекциями M спина **I** на ось z, равными соответственно I и $I - 1$.

Если матричные элементы и энергетические уровни ядра известны, то поляризуемости ядра могут быть легко вычислены. Однако, вообще говоря, упомянутые величины известны только весьма приближенно. Для грубой оценки величины $\alpha_z - \alpha_x$ матричный элемент $|\mu_{0n}|$ может быть взят приблизительно равным произведению протонного заряда на радиус ядра, а $W_n - W_0 = 1$ *Мэв*. Величина $\alpha_z - \alpha_x$ также может быть взята приблизительно равной ядерному объему. Пользуясь такой оценкой и вычисляя величину p с помощью волновых функций Хартри, можно показать, что эффект анизотропной поляризации составляет обычно около 1% квадрупольного эффекта и имеет величину, не превосходящую нескольких мегагерц Этот эффект можно экспериментально отличить от квадрупольного только потому, что они по-разному зависят от расстояния между ядром и электроном. Это означает, что соотношение между энергией квадрупольной связи и энергией поляризации будет различным для разных электронных состояний. Если провести точные измерения сверхтонкой структуры для разных электронных состояний атомов двух изотопов, то окажется, что отношения величин расщеплений будут у двух изотопов меняться от состояния к состоянию. Вследствие того, что точно измерить сверхтонкую структуру возбужденных состояний обычно не удается, этот метод не очень удобен.

Однако у молекул электронные конфигурации входящих в их состав атомов могут быть совершенно разными. В этом случае, если ядерная поляризация достаточно велика, то отношение между наблюдающимися величинами постоянных квадрупольных связей для различных изотопов будет зависеть от особенностей данной молекулы. Хотя определенные изменения в отношениях квадрупольных моментов Cl^{35} и Cl^{37} наблюдались, их нельзя с полной уверенностью отнести за счет ядерной поляризации (Гешвинд, Гюнтер-Мор, Таунс [613], Ванг, Таунс, Шавлов и Холден [829]).

Магнитная сверхтонкая структура. Другой тип сверхтонкой структуры, зависящей от ядерной ориентации, связан с магнитными взаимодействиями между ядром и электронами атомов.

Если учесть, что ядро имеет свою внутреннюю структуру и что заряды внутри ядра могут вращаться, то для объяснения магнитной сверхтонкой

структуры вполне естественно допустить, что ядро обладает некоторым магнитным моментом μ. Каждой возможной ориентации спина соответствует своя энергия, обусловленная взаимодействием между магнитным моментом ядра и магнитным полем в месте нахождения ядра, которое связано с орбитальным движением электронов вокруг ядра. Величины энергий этих взаимодействий при неодинаковых ориентациях спина несколько различны, что и обусловливает магнитную сверхтонкую структуру.

Электроны прецессируют вокруг направления своего полного количества движения **J**, и поэтому средние величины токов и магнитных полей должны обладать аксиальной симметрией относительно **J**. Отсюда вытекает, что магнитное поле, которое создают электроны в месте нахождения ядра, параллельно **J**. По аналогичным причинам магнитный момент ядра μ_I параллелен ядерному спину **I**. Энергия взаимодействия равна $\mu_I H \cos\theta$ или $\boldsymbol{\mu}_I \cdot \mathbf{H}$ и может быть записана в виде

$$W = a\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}, \tag{5.49}$$

так как $\boldsymbol{\mu}_I$ параллельно **I**, а **H** параллельно **J**. Величина a является постоянной для данного электронного состояния и данного ядра и называется фактором спектроскопического расщепления.

Величина $\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}$ содержит косинус угла между **I** и **J**, значения которого могут быть легко получены из векторной модели [см. (5.12)], и поэтому

$$W = \frac{a}{2}[F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)], \tag{5.50}$$

где F — абсолютная величина вектора $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$, принимающая значения $I+J,\ I+J-1,\ \ldots,\ |I-J|$. Общее число различных значений F равно $2I+1$, если $I < J$, или $2J+1$, если $J < I$.

В случае замкнутой электронной оболочки результирующий вектор момента количества движения электронов равен нулю и среднее магнитное поле в месте нахождения ядра также равно нулю. Следовательно, при вычислении постоянной a необходимо учитывать только незамкнутые электронные оболочки, которые во многих случаях состоят из одного электрона или представляют собой замкнутую оболочку без одного электрона. Хотя нерелятивистское рассмотрение магнитного поля H в месте нахождения ядра приводит к результатам, которые с хорошим приближением описывают сверхтонкую структуру, обусловленную электронами с отличным от нуля орбитальным моментом количества движения, однако для расчета сверхтонкой структуры, обусловленной s-электронами, необходима релятивистская теория (см. работу Бете и Бечера [75]). Сверхтонкая структура особенно важна и ярко выражена для s-электронов, ибо они ближе других примыкают к ядру.

Для остальных электронов (т. е. с $l > 0$) в атоме водорода имеем

$$a = \frac{2\mu_I \mu_o}{I}\left(\frac{1}{r^3}\right)_{\text{ср.}} \frac{l(l+1)}{j(j+1)} = \frac{g(I)}{1836}\frac{e^2h^2}{8\pi^2m^2c^2}\left(\frac{1}{r^3}\right)_{\text{ср.}} \frac{l(l+1)}{j(j+1)}, \tag{5.51}$$

где $g(I)$ — «ядерный g-фактор», т. е. отношение ядерного магнитного момента, выраженного в ядерных магнетонах, к моменту количества движения ядра, выраженного в единицах $h/2\pi$. Ядерный магнетон равен $he_P/4\pi M_P c$, где M_P — масса протона, а e_P — его заряд. Так как M_P в 1836 раз больше массы электрона, то ядерный магнетон во столько же раз меньше магнетона Бора.

Подставляя в (5.51) квантовомеханическое значение $(1/r^3)_{\text{ср.}}$ из выражения (5.12), получаем

$$a = \frac{g(I)}{1836}\frac{R\alpha^2Z^3}{n^3\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)\,j(j+1)} = \frac{g(I)}{1836}\frac{\Delta\nu\, l(l+1)}{Z\left(l+\frac{1}{2}\right)j(j+1)}, \tag{5.52}$$

где $\Delta\nu$ — расстояние между компонентами дублета тонкой структуры согласно (5.13в).

Выражение (5.52) можно получить и при нерелятивистском расчете, при котором электрон рассматривается как точечная частица с электрическим зарядом и магнитным дипольным моментом, и при полурелятивистском расчете, в котором пренебрегается электронной энергией связи по сравнению с массой покоя электрона. Более точное релятивистское рассмотрение (Брейт [24], Рака [34]) приводит к следующему результату:

$$a = \frac{g(I)}{1836} \frac{\Delta\nu\, l(l+1)}{Z\left(l+\frac{1}{2}\right) j(j+1)} \frac{\varkappa}{\lambda}, \tag{5.53}$$

где

$$\varkappa = \frac{4l\left(j+\frac{1}{2}\right)(j+1)}{(4\rho^2-1)\,\rho}; \quad \rho = \sqrt{\left(j+\frac{1}{2}\right)^2 - (\alpha Z_i)^2},$$

$$\lambda = \left[\frac{2l(l+1)}{(\alpha Z_i)^2}\right]\{[(l+1)^2-(\alpha Z_i)^2]^{1/2} - 1 - [l^2-(\alpha Z_i)^2]^{1/2}\}.$$

Величины λ и $\varkappa$ табулированы Гаудсмитом [46].

Поскольку ρ зависит от j, $\varkappa$ имеет совершенно различные значения для $p_{1/2}$- и $p_{3/2}$-состояний. Таким образом, учет релятивистской поправки приводит к тому, что для $p_{1/2}$-электрона величина a становится больше, чем для $p_{3/2}$-электрона. Это обусловлено тем, что в релятивистской теории спин и орбитальный момент резко не разграничены. В результате этого $p_{1/2}$-электрон ведет себя аналогично $s_{1/2}$-электрону (это единственный электрон, отличный от $s_{1/2}$-электрона, у которого $j = {}^1/_2$). Убедимся в том, что $s_{1/2}$-электрон имеет большую постоянную взаимодействия. Из релятивистского анализа вытекает, что для s-электрона

$$a = \frac{g(I)}{1836} \frac{e^2h^2}{3\pi m^2c^2} \psi^2(0)\,\varkappa, \tag{5.54}$$

где $\psi^2(0)$ — электронная плотность в месте нахождения ядра, или квадрат нерелятивистской волновой функции Шредингера при $r = 0$.

Для атома водорода $\psi^2(0) = Z^3/\pi a_H^3 n^3$, так что

$$a = \frac{g(I)}{1836} \frac{e^2h^2Z^3\varkappa}{3\pi^2m^2c^2a_H^3n^3}, \tag{5.55}$$

$$a = \frac{g(I)}{1836} \frac{8R\alpha^2Z^3\varkappa}{3n^3}. \tag{5.56}$$

Интересно, что это выражение для s-электрона в точности совпадает с тем, которое получается из (5.52) при $l = 0$ и $j = {}^1/_2$.

Взаимодействие между магнитным полем атома и магнитным октупольным моментом ядра было недавно исследовано Джаккарино, Кингом, Саттеном и Строком [1061]. Грубая оценка величины магнитного октупольного взаимодействия показывает, что оно меньше дипольного взаимодействия во столько же раз, во сколько квадрат радиуса ядра меньше квадрата расстояния между ядром и электроном (см. оценку гексадекапольного момента, приведенную выше). Однако в действительности магнитный октупольный момент дает эффект, несколько больший, чем следует из такой оценки. Для атома иода и индия этот эффект составляет по величине несколько килогерц и был обнаружен с помощью метода молекулярных пучков (см. [1061], а также Куш и Эк [1080]).

Общие соображения относительно возможности существования ядерных моментов. Если ядро имеет спин I, то порядок высшего мультиполя, который оно может иметь, равен 2^{2I}. Таким образом, при $I = 0$ не может

существовать ни дипольного, ни квадрупольного моментов (а только лишь монополь, т. е. заряд). При $I = {}^1/_2$ существует лишь дипольный момент, квадрупольный момент возникает только при $I \geqslant 1$. Это ограничение порядка мультиполей можно объяснить на основании весьма общих соображений, однако мы попытаемся лишь указать на причины его возникновения. Во внешнем поле ядерный спин I имеет $2I+1$ ориентаций или состояний и, следовательно, ему соответствует $2I+1$ различных энергий. Для полной характеристики этих энергий ядру нужно приписать $2I+1$ различных постоянных. Таким образом, если $I=0$, то необходима лишь одна постоянная, а именно величина монополя или электрического заряда (никаких «магнитных зарядов» не существует). При $I = {}^1/_2$ возможны два состояния, и в качестве характеристик необходимо ввести монополь и диполь. Когда $I > 1$, необходим квадрупольный момент и т. д. Дополнительное обсуждение этого вопроса дано Рамзеем [1102]. Вследствие свойств симметрии электрические и магнитные мультиполи различных порядков чередуются. Как показано выше, существуют электрические монополи и квадруполи, но электрические диполи обычно отсутствуют. Наряду с этим возможно существование магнитных диполей и октуполей.

§ 8. ВЗАИМНОЕ ПРОНИКНОВЕНИЕ ОРБИТ

Если состояние электрона плохо апроксимируется водородоподобной волновой функцией (как, например, в случае, когда валентные электроны пронизывают замкнутую электронную оболочку), то получить точное выражение для фактора спектроскопического расщепления a очень трудно. Однако на основе некоторых приближенных моделей в этих случаях могут быть получены следующие выражения для a: для электронов, не находящихся в s-состоянии (Гаудсмит [46]),

$$a = \frac{g(I)}{1836}\,\frac{\Delta\nu}{Z_i}\,\frac{l(l+1)\,\varkappa}{\left(l+\frac{1}{2}\right)j(j+1)\,\lambda}\,; \tag{5.57}$$

для s-электронов (Ферми и Сегре [45])

$$a = \frac{g(I)}{1836}\,\frac{8R\alpha^2 Z_i Z_0^2}{3n^{*3}}\,\varkappa\left(1-\frac{d\sigma}{dn}\right), \tag{5.58}$$

где n^* — эффективное главное квантовое число, а $\sigma = n - n^*$ — дефект главного квантового числа. Если энергетические уровни атома удовлетворяют уравнению Ридберга — Ритца

$$T = \frac{RZ_0^2}{(n-\alpha-\beta T)^2}\,, \tag{5.59}$$

где α и β — постоянные, T — величина терма и R — постоянная Ридберга, то (Крофорд и Шавлов [385])

$$\frac{d\sigma}{dn} = \frac{\beta}{\beta - n^*/2T}\,. \tag{5.60}$$

Для s-электрона в приведенных выше выражениях положим $Z_i = Z$. Эти формулы дают правильные значения a для элементов среднего атомного веса и могут завышать величину a на 10 — 20% для очень легких или очень тяжелых элементов. В случае тяжелых элементов следует ввести дополнительную поправку, учитывающую конечность радиуса ядра; с этой поправкой формулы становятся вполне точными [385].

Для p-электронов в формуле (5.52) вместо Z обычно следует полагать $Z_i = Z - 4$. Такая подстановка дает хорошие результаты при вычислении расщепления тонкой структуры $\Delta\nu$, но не вполне удовлетворительна в случае сверхтонкой структуры (в формулы сверхтонкой структуры Z входит

в различных степенях) (Дэвис, Фелд, Цабель, Захариас [390]). Если известны ядерный момент и $g(I)$, то экспериментальная величина фактора a может быть использована для вычисления $(1/r^3)_{\text{ср.}}$ (Бете и Бечер [75]). Для электронов, не находящихся в s-состоянии, из соотношения (5.53) с релятивистскими поправками можно получить

$$\left(\frac{1}{r^3}\right)_{\text{ср.}} = \frac{1836}{g(I)} \frac{8\pi^2 m^2 c^2 l(l+1)}{e^2 h^2 l(l+1)} \frac{\lambda}{\varkappa} a. \tag{5.61}$$

В дальнейшем величина $(1/r^3)_{\text{ср.}}$ может быть использована для вычисления квадрупольного момента, исходя из экспериментального значения энергии квадрупольной связи.

§ 9. ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА В АТОМАХ

Если атом находится в магнитном поле, то уровни энергии подвергаются расщеплению; это явление называется эффектом Зеемана (см. гл. 11 об эффекте Зеемана в молекулах). Удобно различать следующие три случая: а) слабое магнитное поле, при котором расщепление значительно меньше сверхтонкой структуры; б) сильное поле, при котором расщепление много больше сверхтонкой структуры, и в) промежуточное поле.

В случае слабого поля ядерный спин **I** остается связанным с электронным моментом **J**, а их сумма **F** может иметь $2F+1$ значений проекций M_F на направление поля. В этом случае величина энергии магнитного взаимодействия с учетом взаимодействий с внешним магнитным полем определяется выражением [ср. (11.13)]

$$\begin{aligned} W(F, M_F) = {} & \frac{a}{2}[F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)] - \\ & - \left\{ \frac{\mu_I}{I}[I(I+1) + F(F+1) - J(J+1)] + \right. \\ & \left. + \frac{\mu_J}{J}[F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)] \right\} \frac{M_F H}{2F(F+1)}, \end{aligned} \tag{5.62}$$

где a — постоянная, характеризующая величину магнитной сверхтонкой структуры, μ_I — магнитный момент ядра, μ_J — магнитный момент атома (который складывается из спиновых и орбитальных моментов электронов) и H — внешнее магнитное поле.

В очень сильном поле I и J взаимодействуют друг с другом слабее, чем каждый из них взаимодействует с полем. В этом случае

$$W(I, J, M_I, M_J) = aM_I M_J - \frac{\mu_J}{J} H M_J - \frac{\mu_I}{I} H M_I, \tag{5.63}$$

где M_I и M_J — квантовые числа проекции на направление H моментов **I** и **J** соответственно. Случай промежуточного поля является, вообще говоря, более сложным. В важном специальном случае $J = {}^1/_2$ (например, водород, щелочные металлы, серебро, золото, индий, таллий) Брейт и Раби [25] получили следующие значения энергий:

$$W(F, M_F) = -\frac{\Delta W}{2(2I+1)} - \frac{\mu_I}{I} H M_F \pm \frac{\Delta W}{2} \sqrt{1 + \frac{4M_F}{2I+1} x + x^2}, \tag{5.64}$$

где $\Delta W \equiv (a/2)(2I+1) \equiv h\Delta\nu$, $\Delta\nu$ — сверхтонкое расщепление при нулевом внешнем поле, а также ввели обозначение

$$x = \frac{(-\mu_J/J + \mu_I/I)}{\Delta W} H.$$

В атомах эффект Зеемана часто бывает сравнительно велик (несколько мегагерц на гаусс). В этих случаях путем изменения величины внешнего магнитного поля до тех пор, пока частота перехода не совпадает с заданной частотой, можно регистрировать переходы между зеемановскими компонентами различных уровней сверхтонкой структуры. Этот метод особенно удобен, когда исследование проводится при помощи спектрографа с объемным резонатором.

Используя упомянутый метод, Берингер и Хилд [1004] провели точные измерения зеемановского расщепления в атоме водорода (применялась частота около 9500 *мгц*). Перед пропусканием через объемный резонатор водород был диссоциирован с помощью разряда. Из их измерений и измерений сверхтонкой структуры с помощью молекулярных пучков методом нулевого поля (Продель и Куш [801]) была найдена величина электронного g-фактора $g_s = -2(1{,}001148 \pm 0{,}000006)$. Точность измерения этой величины лимитировалась не погрешностями при высокочастотных измерениях, а точностью абсолютной калибровки магнитного поля по частотам протонного резонанса. Аналогичные измерения были проведены с атомами O (Роусон и Берингер [804]), N (Хилд и Берингер [1052]) и P (Демель [1023]).

§ 10. РАДИОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ АТОМОВ

Поскольку частоты переходов между уровнями сверхтонкой структуры часто лежат в сверхвысокочастотном диапазоне, то для возбуждения переходов между этими уровнями можно применять радиоволны. Матричный элемент электрического дипольного момента, соответствующий переходу между этими состояниями, обращается в нуль, так как последние принадлежат к одной и той же электронной конфигурации. Однако матричный элемент магнитного дипольного момента не равен нулю, что делает переход разрешенным. Наибольшую интенсивность имеют переходы, при которых $\Delta F = \pm 1$. Она описывается формулой (1.50), где в рассматриваемом случае μ_{ij} обозначает соответствующий матричный элемент магнитного дипольного момента атома.

В высокочастотном диапазоне чаще всего наблюдаются переходы, в которых участвует основное $^2S_{1/2}$-состояние атома. Это объясняется тем, что в основном состоянии находится большинство атомов, и тем, что $^2S_{1/2}$-состояние обладает сравнительно большой сверхтонкой структурой. В случае $F = I + {}^1/_2 \leftarrow F = I - {}^1/_2$ матричные элементы равны (Кондон и Шортли [64], стр. 64)

$$|\mu_{ij}|^2 = \frac{\left[\left(I+\frac{1}{2}\right)^2 - m_F^2\right]}{(2I+1)^2}\mu_0^2, \quad \text{если } \Delta m_F = 0, \tag{5.65}$$

$$|\mu_{ij}|^2 = \frac{\left(I+\frac{1}{2}\mp m_F\right)\left(I-\frac{1}{2}\mp m_F\right)}{2(2I+1)^2}\mu_0^2, \quad \text{если } \Delta m_F = \pm 1, \tag{5.66}$$

где m_F — проекция полного момента количества движения F на заданное направление, μ_0 — магнетон Бора, равный $he/4\pi mc$. При переходах с $\Delta m_F = 0$ излучение поляризовано так, что вектор электрического поля перпендикулярен заданному направлению. При переходах с $\Delta m_F = \pm 1$ электрический вектор параллелен этому направлению.

Если приведенные выше значения матричных элементов подставить в выражение (1.50), то получим значение коэффициента поглощения для каждой компоненты перехода ($\Delta m_F = 0$, $\Delta m_F = +1$ или $\Delta m_F = -1$). При этом величину $Nf/3$ в полученной формуле следует понимать, как число атомов в основном состоянии для каждой компоненты. Если атом находится

во внешнем магнитном поле, то различным значениям m_F будут соответствовать несколько разные величины энергии. В этом случае необходимо знать интенсивность каждой отдельной компоненты. Если же внешнее магнитное поле равно нулю и вследствие этого какая-либо определенная поляризация падающего излучения отсутствует, то желательно усреднить все переходы, для которых $\Delta m_F = 0$ или $\Delta m_F = \pm 1$. После умножения на 3 (чтобы получить сумму квадратов матричных элементов дипольных моментов всех трех направлений поляризации) это усреднение дает

$$|\mu_{ij}|^2_{\text{ср}} = \frac{4I}{2I+1}\mu_0^2. \tag{5.67}$$

Выражение (5.67) определяет соответствующую величину квадрата матричного элемента, который обычно входит в формулу (1.50), если считать, что Nf означает относительное число всех атомов, находящихся в состоянии $F = I - {}^1/_2$.

Робертс, Бирс и Хилл [431] исследовали сверхтонкую структуру основного состояния цезия. В этом случае величины, входящие в формулу (1.50), для вычисления интенсивности перехода имеют следующие численные значения:

$Nf = 2{,}5 \cdot 10^{14}$ атомов в 1 *см*^{3}, что соответствует давлению $3 \cdot 10^{-2}$ *мм рт. ст.*;
$T = 500°$ K;
$\Delta\nu = 1{,}5 \cdot 10^5$ *гц* (грубая оценка из кинетической теории);
$\nu_0 = 9{,}2 \cdot 10^9$ *гц*;
$I = {}^7/_2$;
$|\mu_{ij}|^2_{\text{ср}} = {}^7/_{16}\,\mu_0^2$.

Подставляя эти численные значения, получаем для усредненных компонент $\gamma_{\text{макс}} = 3{,}1 \cdot 10^{-9}$ *см*$^{-1}$. Цезий был помещен в объемный резонатор, который служил стабилизатором клистрона. Резонатор находился в изменяемом магнитном поле, так что каждую компоненту можно было совместить с его резонансной частотой. Когда магнитное поле изменялось таким образом, что частота компоненты линии приближалась к резонансной частоте резонатора, то эта резонансная частота слегка изменялась вследствие аномальной дисперсии, связанной с резонансным поглощением цезия. В опыте определялось получающееся в результате этого эффекта изменение частоты стабилизированного резонатором клистрона.

Вследствие сравнительно слабого поглощения и трудности получения в больших количествах вещества в форме атомов радиоспектроскопическими методами было исследовано относительно небольшое число спектров поглощения различных атомов. Шимода и Нишикава [685] исследовали переходы между компонентами сверхтонкой структуры у Na^{23} с использованием частоты 1772 *мгц*. Путем исследования высокочастотных переходов между зеемановскими компонентами были изучены «сверхтонкие» взаимодействия в атомах H (Продель и Куш [801]), N (Хилд и Берингер [1052]) и P (Демель [1023]) (см. § 9). Большое количество атомов было исследовано методом молекулярных пучков (см. Рамзей [1102]), который в таких случаях особенно удобен.

§ 11. СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ СПЕКТРЫ АСТРОНОМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Сверхвысокочастотное излучение, обусловленное переходами между компонентами сверхтонкой структуры атомного водорода, находящегося в межзвездном пространстве, было впервые обнаружено Юэн и Перселлом [608] и независимо от них Мюллером и Уртом [663]. Это излучение имеет длину

волны около 21 *см*. Излучение с такой длиной волны наименее поглощается земной ионосферой, газом и частицами пыли в межзвездном пространстве. Частота, соответствующая переходу между компонентами сверхтонкой структуры водорода, измерена в лаборатории и равна 1420,405 *мгц* [801]. Вблизи этой частоты газообразный водород имеет коэффициент поглощения настолько большой, что Млечный Путь — наша собственная Галактика — оказывается непрозрачным для этого излучения. Следовательно, излучение водорода соответствует излучению абсолютно черного тела при температуре около 100° К, которая является эффективной температурой для уровней сверхтонкой структуры атомов Н в межзвездном пространстве.

Плотность атомов водорода в межзвездном пространстве приблизительно равна 1 атому в 1 $см^3$, что соответствует давлению меньше, чем 10^{-19} *атм*. Поскольку столкновения между атомами происходят очень редко (одно столкновение за много лет), то основным источником уширения линий является эффект Допплера. Различные части Млечного Пути имеют средние скорости порядка ± 10 *км/сек* относительно друг друга, вследствие чего величина допплеровского уширения $\Delta\nu$ приблизительно равна $\nu/3\cdot 10^4$, или 50 *кгц*, для $\nu = 1420$ *мгц*.

Полная мощность принятого антенной излучения межзвездного водорода равна приблизительно $kT\,\Delta\nu$, где T — абсолютная температура, равная 100° К, а $\Delta\nu$ — ширина линии, равная 50 *кгц*. Хотя уровень этой мощности немного меньше 10^{-16} *вт* и в несколько сот раз меньше мощности шумов в тщательно сконструированном радиометре, тем не менее сигнал удается обнаружить. Радиометр подобного типа описан в гл. 15.

Если температура объекта измеряется по интенсивности излучения на данной частоте, то кажущаяся температура равна

$$T = T_0(1 - e^{-\gamma L}), \tag{5.68}$$

где T_0 — температура объекта, L — толщина объекта, γ — коэффициент поглощения на данной частоте.

Для непрозрачного объекта $T = T_0$. По мере увеличения прозрачности вещества кажущаяся температура излучения T уменьшается. Чтобы линию испускания можно было обнаружить, изменения кажущейся температуры должны быть не менее 1°; такие незначительные изменения температуры соответствуют наблюдению почти совершенно прозрачного газа, т. е. когда $\gamma L \ll 1$. В этом случае, согласно (5.65), наблюдаемая температура равна

$$T \approx T_0\gamma L, \tag{5.69}$$

а коэффициент поглощения газа γ выражается формулой (1.50). Для основного состояния атома водорода $f = 1$, а μ приблизительно равно одному магнетону Бора, ибо более вероятно, что переход происходит за счет магнитного, а не электрического дипольного момента. Подставляя численные значения в формулу (5.66), получаем

$$T \approx 5\cdot 10^{-19}\,\frac{NL}{\lambda}. \tag{5.70}$$

Предполагалось, что вследствие эффекта Допплера $\nu/\Delta\nu = 3\cdot 10^4$. Через λ обозначена длина волны излучения. Температурным изменениям порядка 1° С соответствует следующее число молекул, находящихся на пути наблюдения:

$$NL = 2\cdot 10^{18}\lambda. \tag{5.71}$$

Поскольку наибольший линейный размер Млечного Пути составляет приблизительно 10^{23} *см*, то для обнаружения высокочастотного излучения межзвездного газа необходимо, чтобы плотность этого газа была не менее $N = \sim 2\cdot 10^{-5}\ \lambda$, если считать, что переходы происходят за счет магнитного дипольного момента. Так как в межзвездном пространстве водород имеет

плотность порядка 1 атома в 1 $см^3$, то его излучение хорошо наблюдается. С другой стороны, излучение дейтерия было бы очень трудно наблюдать, так как он, вероятно, имеет плотность, равную лишь 10^{-3} или 10^{-4} атомов в 1 $см^3$, а переходы между уровнями сверхтонкой структуры приходятся на большие длины волн.

Если бы переходы происходили за счет электрического дипольного момента, то матричный элемент дипольного момента был бы равен 1 *дебаю* и превосходил бы соответствующий матричный элемент магнитного дипольного момента в 100 раз, а минимальная плотность межзвездного газа, которую еще можно было бы обнаружить, была бы приблизительно равна

$$N = 2 \cdot 10^{-9} \lambda.$$

Некоторые молекулы, обладающие электрическим дипольным моментом, такие, как радикал OH, по-видимому, имеют плотности не менее 10^{-6}, и, следовательно, их спектры можно было бы наблюдать.

От астрономических объектов можно при известных обстоятельствах наблюдать излучение при переходах и между другими уровнями сверхтонкой структуры атомов. Например, компоненты сверхтонкой структуры N^{14} в различных состояниях ионизации могут оказаться достаточно интенсивными для наблюдения, ибо плотность азота в межзвездном газе равна приблизительно 10^{-3} атома в 1 $см^3$. Однако частоты сверхтонкой структуры N^{14} экспериментально измерены только для основного состояния нейтрального атома. Вероятно, сверхтонкую структуру N^{14} в состояниях высокой ионизации можно наблюдать в атмосфере Солнца.

Высокочастотное излучение межзвездного водорода имеет особенно большое значение для астрономии. Так, например, его наблюдение показало, что в некоторых направлениях наша Галактика представляет собой несколько различных слоев газа, которые движутся в определенном порядке со скоростями, соответствующими движению следующих друг за другом витков вращающейся спиральной туманности. Это, как нам кажется, является наиболее убедительным доказательством того, что наша Галактика является спиральной туманностью.

Глава 6

КВАДРУПОЛЬНАЯ СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРОВ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Сверхтонкая структура атомов чаще всего обусловлена взаимодействием между магнитным моментом ядра и магнитным полем электронов атома. Ядерный квадрупольный момент оказывает более слабое воздействие, которое выражается в малых отклонениях от ожидаемых интервалов магнитной сверхтонкой структуры. Однако в случае молекул в основном состоянии магнитные поля, создаваемые движением различных электронов, обычно почти полностью компенсируются, давая при этом в местах нахождения ядер нулевые или очень слабые магнитные поля. В то же время электрические квадрупольные эффекты у молекул могут оказаться довольно значительными, и тогда они становятся основным источником сверхтонкой структуры.

В молекулах взаимная компенсация магнитных полей, обусловленных движением электронов, происходит потому, что для каждого электрона с определенным орбитальным моментом и, следовательно, магнитным полем всегда найдется другой электрон в подобном состоянии, но с противоположно направленным орбитальным моментом. Действительно, у большинства молекул в основном состоянии как суммарный спин, так и суммарный орбитальный момент электронов равны нулю, на что указывает спектроскопический символ $^1\sum_0$. То, что электронные моменты в молекуле попарно компенсируются, станет понятным, если учесть природу молекулярных связей. Обычно химическая связь атома в молекуле осуществляется одним из его нескомбинированных электронов, который связан с аналогичным электроном другого атома таким образом, что их общий орбитальный момент оказывается равным нулю. Только у некоторых молекул, таких, как NO, ClO_2 и NO_2, имеющих нечетное число электронов, полная компенсация электронных спинов оказывается невозможной. Эти молекулы являются парамагнитными и обладают ярко выраженной сверхтонкой структурой. Кроме того, существует несколько молекул, обладающих четным числом электронов с химическими связями необычного типа; в них электронные спины не скомпенсированы. Наиболее характерным примером молекулы такого типа является молекула O_2, которая находится в $^3\Sigma_1$-состоянии, имея два параллельных электронных спина.

Однако у подавляющего большинства молекул магнитные сверхтонкие взаимодействия оказываются чрезвычайно слабыми, и наблюдаемая при хорошем разрешении сверхтонкая структура обусловлена квадрупольными эффектами.

Анализ взаимодействия между электрическим квадрупольным моментом ядра и полем окружающего его распределенного заряда, данный в предыдущей главе для атомной системы, остается в силе и для молекулярных систем, поскольку предполагаемое распределение зарядов было взято в общем виде. Выражение (5.45), которое имеет вид

$$W_Q = \frac{1}{2} \frac{eq_J Q}{I(2I-1)J(2J-1)} \left[\frac{3}{4} C(C+1) - I(I+1)J(J+1) \right], \quad (6.1)$$

можно использовать и в случае молекулы, если J обозначает полный вращательный момент молекулы, а q_J определяется соотношением (5.42)

$$q_J = \int \rho_{JJ} \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} d\tau = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_J^2}\right)_{\text{ср.}}.$$

Здесь ρ — плотность зарядов в молекуле, находящихся вне малой сферы, окружающей рассматриваемое ядро. Этот интеграл является как раз средним значением второй производной от потенциала (создаваемого внеядерными зарядами ρ_{JJ} в месте нахождения ядра), взятой по направлению J, которое фиксировано в пространстве и обозначено через z_J. Единственной задачей, возникающей при рассмотрении каждой конкретной молекулы, является определение величины q_J, которая будет зависеть не только от распределения зарядов, но и от средней ориентации молекулы по отношению к J. Для молекулы с малой симметрией, такой, как молекула типа асимметричного волчка, вычисление q_J через различные молекулярные постоянные и вращательные квантовые числа может оказаться довольно сложным. Поэтому мы начнем со значительно более простого случая линейной молекулы, рассмотрение которого можно провести в общем виде.

§ 2. КВАДРУПОЛЬНАЯ СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА В ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛАХ

В линейной молекуле распределение зарядов симметрично по отношению к молекулярной оси. Следовательно, если z_m — ось молекулы, то, используя уравнение Лапласа и эквивалентность направлений x и y, можно написать

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_m^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial y_m^2} = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2 V}{\partial z_m^2}.$$

Преобразование координатной системы позволяет представить q_J в виде

$$q_J = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_J^2}\right)_{\text{ср.}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_m^2}\cos^2\theta_{mJ} + \frac{\partial^2 V}{\partial x_m^2}\sin^2\theta_{mJ}\right)_{\text{ср.}} =$$

$$= \frac{\partial^2 V}{\partial z_m^2}\left(\frac{3\cos^2\theta_{mJ} - 1}{2}\right)_{\text{ср.}}, \qquad (6.2)$$

где θ_{mJ} — угол между направлениями оси молекулы и J. Величина $\partial^2 V/\partial z_m^2$ — вторая производная от потенциала в месте нахождения рассматриваемого ядра (взятая по направлению оси молекулы); потенциал создается всеми зарядами, находящимися вне некоторой малой сферы, окружающей ядро. Эта величина является характеристикой молекулы, не зависящей от ее вращательного состояния, и мы будем обозначать ее аналогично q_J через q_m или просто q, которая является величиной, зависящей от ориентации J и, следовательно, от вращательного состояния.

Для вычисления величины $[(3\cos^2\theta_{mJ} - 1)/2]_{\text{ср.}}$ следует использовать молекулярные волновые функции, которые были уже приведены в гл. 1, а именно:

$$\psi_{J,\,M=J} = \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi\,(2J)!}}\,P_J^J(\cos\theta)\,e^{iJ\varphi},$$

тогда

$$\left(\frac{3\cos^2\theta_{mJ} - 1}{2}\right)_{\text{ср.}} = \frac{2J+1}{4\pi\,(2J)!}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}[P_J^J(\cos\theta)]^2\frac{3\cos^2\theta - 1}{2}\sin\theta\,d\theta\,d\varphi = \frac{-J}{2J+3}. \qquad (6.3)$$

Если J принимает очень большие значения, то это выражение стремится

к классическому результату

$$\left(\frac{3\cos^2\theta_{mJ}-1}{2}\right)_{\text{ср.}}=-\frac{1}{2};$$

в классическом случае ось молекулы должна быть перпендикулярна вращательному моменту и $\cos\theta_{mJ}=0$. Таким образом, из (6.1)—(6.3) вытекает, что энергия квадрупольного взаимодействия равна

$$W_Q=-\frac{eq_mQ}{2I(2I-1)(2J-1)(2J+3)}\left[\frac{3}{4}C(C+1)-I(I+1)J(J+1)\right], \quad (6.4)$$

где $C=F(F+1)-I(I+1)-J(J+1)$. Здесь F — квантовое число, соответствующее полному моменту молекулы и принимающее значения $I+J$, $I+J-1$, ..., $|I-J|$.

Формула (6.4) выражает энергию квадрупольного взаимодействия одиночного ядра линейной молекулы через молекулярную постоянную q_m, ядерную постоянную Q и квантовые числа моментов I, J и F. Эта формула может быть записана в виде $W=-eq_mQf(I, J, F)$, где eq_mQ или просто eqQ — постоянная квадрупольной связи, а $f(I, J, F)$ может быть названа функцией Казимира, поскольку она непосредственно следует из теории, разработанной Казимиром. Значения этой функции приведены в Приложении I для всех значений I вплоть до $I={}^{11}/_{2}$ (исключая 0 и ${}^{1}/_{2}$, для которых Q должно обращаться в нуль) и для значений J до 10. Отметим, что, когда F принимает максимальные или минимальные значения, соответствующие параллельным или антипараллельным I и J, функция Казимира положительна; для промежуточных значений F эта функция отрицательна. Грубо говоря, такое поведение соответствует изменению величины $3\cos^2\theta_{IJ}-1$, которое можно ожидать, исходя из классических соображений.

Пользуясь Приложением I и зная постоянную квадрупольной связи eqQ, можно легко определить энергетические уровни сверхтонкой структуры. Постоянная eqQ может принимать значения, лежащие в довольно широком диапазоне, но обычно имеет порядок 100 *мгц*. Чтобы предсказать сверхтонкую структуру молекулярных переходов, необходимы еще некоторые дополнительные сведения о правилах отбора и интенсивностях. Правила отбора для сверхтонкой структуры в точности совпадают с правилами отбора для тонкой структуры, остающимися в силе при любом типе взаимодействия, если величина этого взаимодействия мала по сравнению с расстояниями между главными энергетическими уровнями. Таким образом, случай, когда сверхвысокочастотное излучение стремится изменить момент вращения молекулы J, не взаимодействуя с ядерным спином I, аналогичен тому случаю, когда световое излучение изменяет электронный момент L в атоме, не взаимодействуя с электронным спином S. Следовательно, правила отбора, установленные в гл. 5 для тонкой структуры, будут действительны и для сверхтонкой структуры, т. е.

$$\Delta J=0,\ \pm1,\quad \Delta F=0,\ \pm1,\quad \Delta I=0. \quad (6.5)$$

Относительные интенсивности для различных возможных переходов можно получить путем соответствующей подстановки квантовых чисел в выражения (5.17) и (5.18).

Для переходов $J\leftarrow J-1$:

$$\begin{aligned}
F\leftarrow F-1&: \frac{B(J+F+I+1)(J+F+I)(J+F-I)(J+F-I-1)}{F},\\
F\leftarrow F&: -\frac{B(J+F+I+1)(J+F-I)(J-F+1)(J-F-I-1)(2F+1)}{F(F+1)},\\
F\leftarrow F+1&: \frac{B(J-F+I)(J-F+I-1)(J-F-I-1)(J-F-I-2)}{F+1}.
\end{aligned} \quad (6.6a)$$

Для переходов $J \leftarrow J$:

$$F \leftarrow F - 1: -\frac{A(J+F+I+1)(J+F-I)(J-F+I+1)(J-F-I)}{F},$$

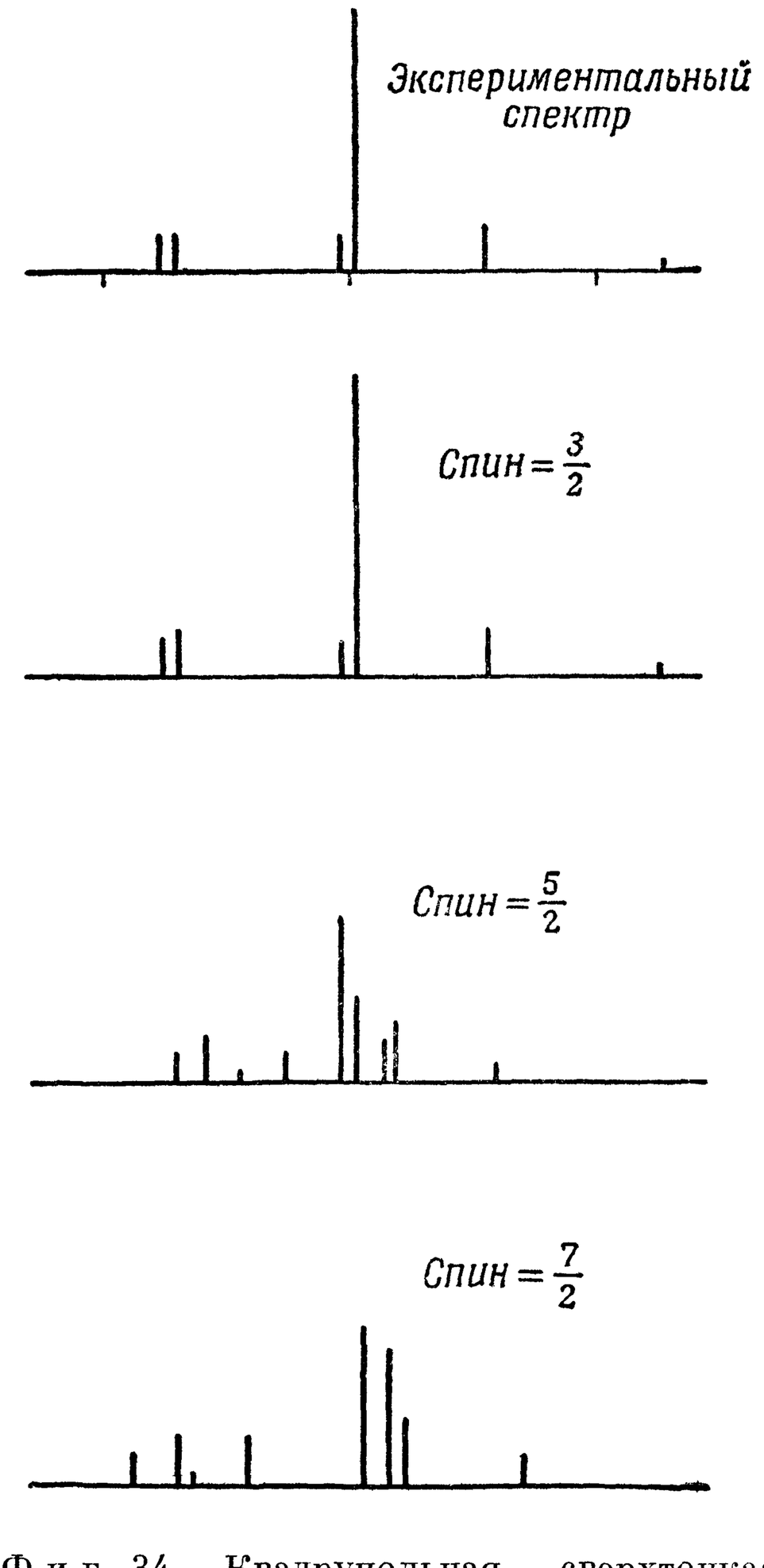
$$F \leftarrow F: \frac{A[J(J+1)+F(F+1)-I(I+1)]^2(2F+1)}{F(F+1)}, \qquad (6.6б)$$

$$F \leftarrow F+1: -\frac{A(J+F+I+2)(J+F-I+1)(J-F+I)(J-F-I-1)}{F+1}.$$

Поскольку вероятность перехода между двумя состояниями не зависит от направления перехода, относительные интенсивности для компонент перехода $J-1 \leftarrow J$ могут быть получены простым изменением направления всех стрелок в трех выражениях первой группы.

В Приложении I даны относительные интенсивности различных возможных переходов, соответствующих компонентам сверхтонкой структуры, для малых значений J и I вплоть до $^{11}/_2$. Численные значения в Приложении I получены по формулам, приведенным выше, а асболютные величины нормированы так, что сумма всех компонент сверхтонкой структуры для каждого данного значения J равна единице. При этом сумма интенсивностей компонент сверхтонкой структуры равна как раз той интенсивности перехода, которую он имел бы, если бы не был расщеплен.

Сверхтонкая структура вращательных линий, соответствующих величинам $J > 10$, представляет интерес только в очень редких случаях, так как такие экспериментальные наблюдения обычно сопряжены с большими трудностями. При таких больших величинах J наиболее интенсивные компоненты сверхтонкой структуры обычно соответствуют переходам, при которых F меняется так же, как и J ($\Delta F = \Delta J$); для этих переходов величины расщеплений очень малы. Относительные интенсивности этих компонент переходов, соответствующих большим J, приблизительно пропорциональны статистическому весу $2F+1$ или, следовательно, F. Для каждой более слабой компоненты, когда J превышает 10, интенсивность составляет все меньшую долю интенсивности всего нерасщепленного перехода. Эта доля дается (с точностью до множителя 2) следующими выражениями:



Фиг. 34. Квадрупольная сверхтонкая структура перехода $J = 2 \leftarrow 1$ молекулы $O^{16}C^{12}S^{33}$, вызванная наличием спина у S^{33}.

Приведены различные типы спектров, вычисленных для разных величин спина у S^{33}. Видно, что только спектр, соответствующий спину $^3/_2$, хорошо согласуется с экспериментальным. Для спина 3/2 $eqQ = -29{,}2$ *мгц*.

когда $J+1 \leftarrow J$, $F \leftarrow F$, доля интенсивности равна $\sim 1/2J^2$;
когда $J+1 \leftarrow J$, $F-1 \leftarrow F$, доля интенсивности равна $\sim 1/10J^4$;
когда $J \leftarrow J$, $F \pm 1 \leftarrow F$, доля интенсивности равна $\sim 1/2J^2$.

Изменения энергии квадрупольного взаимодействия для больших J могут быть также представлены в виде приближенных выражений. Для наиболее интенсивных компонент, которые соответствуют переходам с $\Delta F = \Delta J$, изменения квадрупольной энергии составляют малую долю постоянной квадрупольной связи, почти во всех случаях меньшую $eqQ/4J^2$. Для других, значительно менее интенсивных компонент изменение энергии больше и может быть приближенно записано следующим образом:

$$\Delta W_Q(\Delta F = \Delta J \pm 1) = \mp \frac{3[2(F-J) \pm 1]eqQ}{8I(2I-1)} + \text{Члены порядка } \frac{eqQ}{2J}.$$

С помощью численных значений, приведенных в Приложении I, можно легко рассчитать квадрупольную сверхтонкую структуру, например такую, которая изображена на фиг. 34, где сверхтонкая структура $O^{16}C^{12}S^{33}$, наблюдавшаяся экспериментально, сравнивается с теоретическими спектрами, которые были рассчитаны, исходя из различных значений спина S^{33}. Молекула OCS является линейной, и поскольку, как известно, спины обоих ядер O^{16} и C^{12} равны нулю, то эти ядра не дают сверхтонкой структуры. Предполагаемая постоянная квадрупольной связи S^{33} в OCS подобрана так, чтобы рассчитанный спектр сверхтонкой структуры максимально совпадал с наблюдавшимся спектром. Видно, что наблюдавшаяся структура очень хорошо согласуется с теорией, если предположить, что спин S^{33} равен $^3/_2$; другие значения спина плохо согласуются с экспериментом. Таким образом, сравнение спектров позволяет определить ядерный спин S^{33}, постоянную квадрупольной связи ядра S^{33} в OCS и, кроме того, величины J, к которым относится данный переход, ибо вид спектра полностью определяется совокупностью величин J и I.

§ 3. КВАДРУПОЛЬНАЯ СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА В МОЛЕКУЛАХ ТИПА СИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

Для молекул, которые не являются линейными, общая теория квадрупольной связи остается без изменения, но величина q_J должна быть вычислена заново. В случае когда ядро находится на оси симметрии, эта величина имеет довольно простой вид. Вследствие симметрии q_J может быть записано в виде (6.2)

$$q_J = \frac{\partial^2 V}{\partial z_m^2}\left(\frac{3\cos^2\theta_{mJ}-1}{2}\right)_{\text{ср.}},$$

где ось z_m, как и раньше, совпадает с осью молекулы. Для симметричного волчка величина $[(3\cos^2\theta_{mJ}-1)/2]_{\text{ср.}}$ имеет, однако, несколько другой вид, а именно:

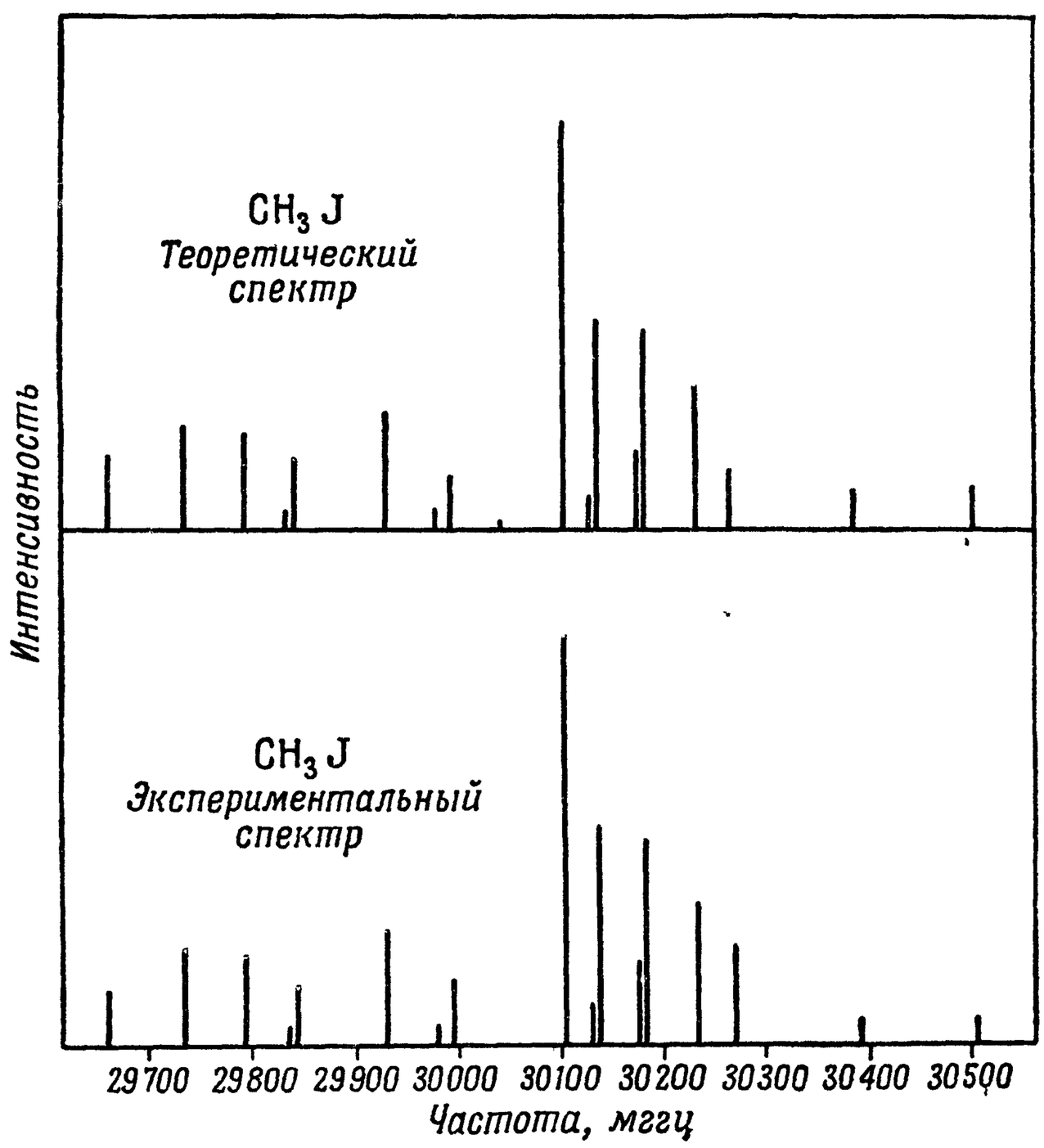
$$\left(\frac{3\cos^2\theta_{mJ}-1}{2}\right)_{\text{ср.}} = \int \psi^*_{J,K,M=J}\left(\frac{3\cos^2\theta_{mJ}-1}{2}\right)\psi_{J,K,M=J}\,d\tau = \left[\frac{3K^2}{J(J+1)}-1\right]\frac{J}{2J+3}, \tag{6.7}$$

где $\psi_{J,K,M=J}$ — волновая функция симметричного волчка, которая уже была определена в гл. 3. Нетрудно убедиться, что при больших J и K выражение (6.7) переходит в классическое, в котором косинус угла между направлением J и молекулярной осью $(\cos\theta_{mJ})$ равен K/J, или $K/\sqrt{J(J+1)}$, если исходить из векторной модели.

Используя (6.1), (6.2) и (6.7), получаем выражение для квадрупольной энергии ядра, находящегося на оси симметрии молекулы,

$$W_Q = \frac{eqQ\left[3\frac{K^2}{J(J+1)}-1\right]}{2I(2I-1)(2J-1)(2J+3)}\left[\frac{3}{4}C(C+1)-I(I+1)J(J+1)\right], \quad (6.8)$$

где q (или q_m) — вторая производная от потенциала, создаваемого всеми зарядами (исключая заряды, находящиеся в некоторой малой сфере вокруг ядра); она взята по направлению оси молекулы (Колс и Гуд [160], Дейли, Кил, Стрендберг, Ван-Флек и Вильсон [162]). Это выражение совпадает с соответствующим выражением для линейной молекулы, за исключением множителя $1-3K^2/J(J+1)$. Линейная молекула является, конечно, частным случаем молекулы типа симметричного волчка ($K=0$). Для нахождения уровней квадрупольной энергии молекулы типа симметричного волчка может быть использовано Приложение I, если величины энергий умножить соответственно на $1-3K^2/J(J+1)$. Относительные интенсивности компонент сверхтонкой структуры, которые приведены в Приложении I, также могут быть использованы в этом случае.



Ф и г. 35. Сверхтонкая структура перехода $J=2\leftarrow 1$ молекулы CH_3J типа симметричного волчка, вызванная ядерным квадрупольным моментом J^{127}.
Видно, что экспериментальный спектр хорошо согласуется с вычисленным, если предположить, что постоянная квадрупольной связи равна —1934 *мггц*, а спин равен 5/2 (Горди, Смит и Симонс [225]).

Отметим, что при выводе соотношения (6.8) электрическое поле предполагалось симметричным относительно оси молекулы ($\partial^2V/\partial x_m^2 = \partial^2V/\partial y_m^2$ на оси). Это всегда справедливо для ядра, находящегося на оси симметрии молекулы, ибо для того, чтобы моменты инерции относительно осей x_m и y_m были равны, требуется симметричное расположение атомов. Однако изредка встречаются молекулы, которые «случайно» близки к симметрич-

ному волчку, но для которых это условие не выполнено. В этих случаях уровни квадрупольной энергии описываются не выражением (6.8), а другими соотношениями, вытекающими из несколько более сложной теории, которая будет изложена в одном из последующих параграфов настоящей главы. Если в молекуле типа симметричного волчка ядро расположено не на оси симметрии, то вследствие наличия подобных же ядер с квадрупольной связью имеет место дополнительное усложнение. Этот случай будет также разобран ниже.

Сверхтонкая структура перехода $J+1 \leftarrow J$ у молекул типа симметричного волчка обычно сложнее, чем у линейной молекулы, ибо такой переход может происходить при нескольких значениях K, каждому из которых соответствует своя сверхтонкая структура. В качестве примера на фиг. 35 приведена структура перехода $J=2 \leftarrow 1$ молекулы CH_3J. Иод имеет спин $^5/_2$ и довольно большую величину постоянной квадрупольной связи, в то время как C и H имеют спины 0 и $^1/_2$ соответственно и, следовательно, не дают квадрупольных эффектов.

§ 4. КВАДРУПОЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ ВТОРОГО ПОРЯДКА

До сих пор квадрупольная сверхтонкая структура рассматривалась как малое возмущение по сравнению с частотами вращательных переходов. Величина $[(3\cos^2 0_{mJ}-1)/2]_{\text{ср}}$ была вычислена [см., например, (6.3) и (6.7)] в первом приближении теории возмущения, т. е. с помощью вращательных волновых функций, которые были получены без учета квадрупольных эффектов. Однако если энергия квадрупольной связи не мала по сравнению с вращательными частотами, то молекулярные вращательные волновые функции будут уже другими и выражение для энергии квадрупольных взаимодействий в том виде, как оно приведено выше, не будет полностью правильным.

Сильное квадрупольное взаимодействие приведет к взаимодействию моментов количества движения ядра и молекулы, и вращательное состояние молекулы уже не может больше характеризоваться определенной величиной J. Состояние молекулы может только приближенно описываться с помощью J, а волновые функции и квадрупольная энергия должны быть вычислены с помощью второго приближения теории возмущений. Однако полный момент количества движения F и его проекция на фиксированную в пространстве ось M_F являются сохраняющимися величинами и не могут измениться в результате внутренних взаимодействий в молекуле.

В общем случае молекулы типа симметричного волчка квадрупольная энергия с учетом второго приближения теории возмущений определяется выражением

$$W_Q=(I,J,K,F,M_F\,|\,H_Q\,|\,I,J,K,F,M_F)+\sum_{J'K'}\frac{|(I,J,K,F,M_F|H_Q|I,J',K',F,M_F)|^2}{W_{JK}-W_{J'K'}}, \quad (6.9)$$

где H_Q — член гамильтониана, учитывающий квадрупольное взаимодействие.

Как было установлено в гл. 5, оператор квадрупольного взаимодействия имеет вид $-^1/_6\hat{\mathbf{Q}}:(\widehat{\boldsymbol{\nabla}\mathbf{E}})$. Величины $(I,J,K,F,M_F\,|\,H_Q\,|\,I,J',K',F,M_F)$ являются матричными элементами члена H_Q, вычисленными с помощью волновых функций симметричного волчка, описывающих состояния, которые характеризуются квантовыми числами I, J, K, F, M_F и I, J', K', F, M_F. По квантовым числам I, F и M_F суммирования не производится, так как эти величины не подвержены возмущению. Иначе говоря, матрица H_Q диагональна по I, F и M_F. Первый член в выражении (6.9), который был уже вычислен выше, учитывает квадрупольное взаимодействие в первом при-

ближении теории возмущений. Этот член учитывает энергию квадрупольного взаимодействия достаточно точно, когда разность $W_{JK}-W_{J'K'}$ много больше eqQ. В сумме, входящей в выражение (6.9), отличными от нуля матричными элементами будут лишь те, для которых $K'=K$ и либо $J'=J\pm 1$, либо $J'=J\pm 2$.

Для этих матричных элементов справедливы выражения (Бардин и Таунс [274])

$$(I, J, K, F, M_F|H_Q|I, J+1, K, F, M_F)=\frac{3eqQK\,[F(F+1)-I(I+1)-J(J+2)]}{8I(2I-1)J(J+2)}\times$$
$$\times\left\{\frac{\left[\left(1-\frac{K^2}{(J+1)^2}\right)(I+J+F+2)(J+F-I+1)(I+F-J)(I+J-F+1)\right]}{(2J+1)(2J+3)}\right\}^{1/2},$$

$$(I,\ J,\ K,\ F,\ M_F|H_Q|I,\ J+2,\ K,\ F,\ M_F)=\frac{3eqQ}{16I(2I-1)(2J+3)}\times$$
$$\times\left\{\left[1-\frac{K^2}{(J+1)^2}\right]\left[1-\frac{K^2}{(J+2)^2}\right](I+J+F+3)(I+J+F+2)\times\right.$$
$$\times(I+J-F+2)(I+J-F+1)(J+F-I+2)\times$$
$$\left.+\frac{(J+F-I+1)(I+F-J)(I+F-J-1)}{(2J+1)(2J+5)}\right\}^{1/2}. \qquad (6.10)$$

Пользуясь выражениями (6.10) и формулой (6.9), можно вычислить поправки второго порядка теории возмущений к энергиям квадрупольного взаимодействия. Обычно эти поправки бывают довольно малыми, ибо они отличаются от поправок первого порядка (6.8) на множитель, который несколько меньше величины $eqQ/(W_{JK}-W_{J'K'})\approx eqQ/\nu$, где ν—частота наблюдаемого вращательного перехода. Обычно величина eqQ—порядка нескольких сотен мегагерц, в то время как ν имеет порядок нескольких десятков тысяч мегагерц. Но в некоторых случаях, как, например, в случае тяжелых молекул, содержащих атомы J или Hg, величина eqQ/ν может и не быть малой; она может оказаться такой большой, что для объяснения сверхтонкой структуры потребуется приближение более высокого порядка, чем то, которое учитывается формулой (6.9).

Линейная молекула в основном колебательном состоянии является частным случаем молекулы типа симметричного волчка, в котором $K=0$. Если $K=0$, то, согласно выражению (6.10), матричный элемент, соответствующий переходу с J на $J+1$, равен нулю, а выражение для матричного элемента, соответствующего переходу с J на $J+2$, несколько упрощается. Если у линейной молекулы возбуждено вырожденное колебание, причем относительно оси молекулы имеется момент количества движения $|l|$, то, как следует из гл. 2, вращательные волновые функции такой молекулы подобны волновым функциям молекулы типа симметричного волчка с $|K|$, равным $|l|$. Следовательно, если K заменить на l, то матричные элементы (6.10) применимы к линейным молекулам, находящимся в любом колебательном состоянии.

Молекула JCN представляет случай, когда величина eqQ/ν имеет обычное значение. Для ядра J^{127} величина eqQ равна -2420 *мггц*, а переходу $J=4\leftarrow 3$ соответствует частота 25 800 *мггц*. Ядро N^{14} в молекуле JCN имеет квадрупольную связь ($-3{,}7$ *мггц*), которая настолько мала, что если спектр наблюдается при не очень высоком разрешении, то квадрупольным эффектом, связанным с ядром N^{14}, можно пренебречь. Поправки второго порядка к наблюдавшемуся спектру молекулы в основном колебательном состоянии приведены в табл. 25, в которой сравниваются величины энергий квадрупольной связи ядра J^{127}, соответствующие первому и второму приближениям теории возмущений.

Отметим, что переходы $F = {}^{9}/_{2} \leftarrow {}^{7}/_{2}$ и $F = {}^{9}/_{2} \leftarrow {}^{9}/_{2}$ в первом приближении теории возмущений совпадают. Эффекты второго порядка расщепляют эти линии на 6,32 *мгц*. Экспериментальные измерения сверхтонкой структуры пере-

Таблица 25

Квадрупольное расщепление перехода $J = 4 \leftarrow 3$ молекулы JCN, находящейся в основном колебательном состоянии [1])

Переход $F \leftarrow F'$	Энергия квадрупольной связи, *мгц*	
	первое приближение	второе приближение
${}^{13}/_{2} \leftarrow {}^{11}/_{2}$	18,33	0,55
${}^{11}/_{2} \leftarrow {}^{11}/_{2}$	—410,65	0,10
${}^{11}/_{2} \leftarrow {}^{9}/_{2}$	33,02	0,49
${}^{9}/_{2} \leftarrow {}^{9}/_{2}$	—18,84	4,52
${}^{9}/_{2} \leftarrow {}^{7}/_{2}$	—18,84	—1,80
${}^{7}/_{2} \leftarrow {}^{7}/_{2}$	150,87	—0,83
${}^{7}/_{2} \leftarrow {}^{5}/_{2}$	—74,98	—0,49
${}^{5}/_{2} \leftarrow {}^{5}/_{2}$	189,01	—0,83
${}^{5}/_{2} \leftarrow {}^{3}/_{2}$	—93,32	0,65
${}^{3}/_{2} \leftarrow {}^{3}/_{2}$	165,95	—0,60
${}^{3}/_{2} \leftarrow {}^{1}/_{2}$	—51,84	0,37

[1]) При отсутствии квадрупольного взаимодействия переходу $J = 4 \leftarrow 3$ соответствует частота 25804 *мгц*.

Здесь F' — начальное значение F, соответствующее $J = 3$.

Таблица 26

Квадрупольное расщепление перехода $J = 4 \leftarrow 3$ молекулы JCN, находящейся в первом возбужденном состоянии изгибного колебания, для которого $|l| = 1$ [1])

Переход $F \leftarrow F'$	Энергия квадрупольной связи, *мгц*	
	первое приближение	второе приближение
${}^{13}/_{2} \leftarrow {}^{11}/_{2}$	54,08	1,61
${}^{11}/_{2} \leftarrow {}^{9}/_{2}$	22,18	—0,72
${}^{9}/_{2} \leftarrow {}^{7}/_{2}$	—21,90	0,28
${}^{7}/_{2} \leftarrow {}^{5}/_{2}$	—47,03	—0,20
${}^{5}/_{2} \leftarrow {}^{3}/_{2}$	—34,40	—0,45

[1]) В таблице не приведены величины l-удвоения, которое дает две системы компонент сверхтонкой структуры.

хода $J = 4 \leftarrow 3$ молекулы JCN очень хорошо согласуются с предсказанной структурой при учете приближений первого и второго порядков.

В первом возбужденном состоянии, соответствующем изгибному типу колебаний в молекуле JCN, переходы испытывают l-удвоение, причем каждый из l-дублетов в свою очередь расщепляется благодаря квадрупольному эффекту ядра J. Квадрупольные расщепления этих дублетов в первом и втором приближениях теории возмущений приведены в табл. 26. В случае $|l| = 1$ и при расчете эффектов второго порядка по формулам (6.10) величина момента количества движения относительно оси симметрии молекулы, соответствующая квантовому числу K, положена равной 1.

Как показывают данные табл. 25 и 26, квадрупольные эффекты второго порядка невелики, несмотря на то, что постоянная квадрупольной связи ядра J^{127} в молекуле JCN довольно велика. Если бы постоянная квадрупольной связи была в 10 раз меньше, т. е. равна приблизительно 240 *мгц*, то влияние эффектов второго порядка на частоту было бы меньшим в 100 раз, так как оно зависит от $(eqQ)^2$, и его можно было бы обнаружить только при очень точных радиоспектроскопических измерениях.

Помимо изменений частот компонент сверхтонкой структуры, квадрупольные эффекты второго порядка могут оказать влияние и на интенсивность этих компонент. Квадрупольная связь видоизменяет вращательные волновые функции молекулы, добавляя к волновой функции, соответствующей вращательному квантовому числу J, малые части, соответствующие состояниям $J \pm 1$ (если $K \neq 0$) и $J \pm 2$. Вследствие этих видоизменений волновых функций несколько изменятся матричные элементы и, следовательно, интенсивности переходов. Упомянутые изменения настолько малы, что

для переходов с $\Delta J = 1$ ими можно пренебречь. Однако более важно, что при этом видоизменяются правила отбора и становятся возможными новые переходы. Поскольку к волновой функции состояния J примешивается малая компонента волновой функции состояния $J+2$, то может наблюдаться слабый переход в состояние $J+3$. Если новую волновую функцию по-прежнему относить к состоянию с квантовым числом J (приближенно), то этот эффект привел бы к появлению слабого перехода, соответствующего $\Delta J = \pm 3$. Аналогично, когда $K \neq 0$ и квадрупольная связь велика, можно ожидать появления слабых переходов с $\Delta J = \pm 2$. Хотя эти переходы еще не обнаружены, но, вероятно, их можно будет наблюдать у молекул с большой квадрупольной связью, как, например, у молекулы JCN. Интенсивности этих переходов могут быть рассчитаны на основе возмущенных волновых функций, которые определяются с помощью матричных элементов (6.10).

§ 5. МОЛЕКУЛЫ ТИПА АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

В принципе метод оценки ядерных квадрупольных эффектов в молекулах типа асимметричного волчка совершенно ясен. Формула (6.1), характеризующая квадрупольную энергию, остается справедливой и в случае молекул типа асимметричного волчка, только здесь q_J — среднее значение второй производной потенциала в направлении момента количества движения—равно

$$q_J = \int \psi^*_{J K_{-1} K_1,\, M=J} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_J^2} \right) \psi_{J K_{-1} K_1,\, M=J}\, d\tau, \tag{6.11}$$

где $\psi_{J K_{-1} K_1,\, M=J}$ — волновая функция асимметричного волчка. Однако вычислить в рассматриваемом случае интеграл (6.11) довольно трудно. При рассмотрении этого вопроса мы будем следовать методу Брэгга [279].

Величину $\partial^2 V / \partial z_J^2$ выразим через вторые производные потенциала, взятые вдоль направлений главных осей инерции молекулы, x_m, y_m и z_m и направляющие косинусы α между этими осями и направлением z_J, которое остается неподвижным в пространстве,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z_J^2} = \alpha^2_{z_J x_m} \frac{\partial^2 V}{\partial x_m^2} + \alpha^2_{z_J y_m} \frac{\partial^2 V}{\partial y_m^2} + \alpha^2_{z_J z_m} \frac{\partial^2 V}{\partial z_m^2} +$$

$$+ 2\alpha_{z_J x_m} \alpha_{z_J y_m} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_m\, \partial y_m} \right) + 2\alpha_{z_J x_m} \alpha_{z_J z_m} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_m\, \partial z_m} \right) + 2\alpha_{z_J y_m} \alpha_{z_J z_m} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y_m\, \partial z_m} \right). \tag{6.12}$$

Подобно тому, как было доказано, что некоторые матричные элементы дипольного момента обращаются в нуль (см. стр. 68), можно показать, что интеграл вида

$$\int \psi^* \alpha_{z_J x_m} \alpha_{z_J y_m} \frac{\partial^2 V}{\partial x_m \partial y_m} \psi\, d\tau \tag{6.13}$$

должен быть равен нулю. Благодаря тому, что волновые функции либо симметричны, либо антисимметричны по отношению к вращению вокруг главных осей, произведение $\psi^*\psi$ не меняется при повороте на 180° вокруг оси x_m. Однако величина α_{zym} при этом изменит знак, поскольку направление оси y_m изменится на обратное. Следовательно, при таком вращении все подынтегральное выражение в (6.13) меняет знак и должно быть равно нулю. Поэтому выражение (6.11) принимает вид

$$q = (\alpha^2_{z x_m})_{\text{ср.}} \frac{\partial^2 V}{\partial x_m^2} + (\alpha^2_{z y_m})_{\text{ср.}} \frac{\partial^2 V}{\partial y_m^2} + (\alpha^2_{z z_m})_{\text{ср.}} \frac{\partial^2 V}{\partial z_m^2}, \tag{6.14}$$

где

$$(\alpha^2_{zx_m})_{\text{ср.}} = \int \psi^*_{J K_{-1} K_1,\, M=J}\, \alpha^2_{zx_m}\, \psi_{J K_{-1} K_1,\, M=J}\, d\tau. \tag{6.15}$$

Мы уже рассматривали матричные элементы направляющих косинусов, когда вычисляли силы переходов $S_{J K_{-1} K_1 J' K'_{-1} K'_1}$, пользуясь величинами квадратов этих матричных элементов, табулированных в Приложении V. Для получения матричных элементов квадратов направляющих косинусов, подобных (6.15), следует возвести в квадрат матрицы направляющих косинусов. Делая некоторые преобразования, можно показать (Брэгг [279]), что, $(\alpha^2_{zx_m})_{\text{ср.}}$ выражается через величины, табулированные в Приложении V, следующим образом:

$$(\alpha^2_{zx_m})_{\text{ср.}} = \frac{2J}{(2J+1)(2J+3)} \sum_{K'_{-1} K'_1} {}^{x}S_{J K_{-1} K_1 J' K'_{-1} K'_1}, \tag{6.16}$$

где x или x_m — направление любой из трех главных осей a, b или c. Отсюда получим

$$q_J = \frac{2J}{(2J+1)(2J+3)} \sum_{K'_{-1} K'_1} \frac{\partial^2 V}{\partial a^2}\, {}^{a}S_{J K_{-1} K_1 J K'_{-1} K'_1} + \\ + \frac{\partial^2 V}{\partial b^2}\, {}^{b}S_{J K_{-1} K_1 J K'_{-1} K'_1} + \frac{\partial^2 V}{\partial c^2}\, {}^{c}S_{J K_{-1} K_1 J K'_{-1} K'_1}, \tag{6.17}$$

где $\partial^2 V/\partial a^2$, $\partial^2 V/\partial b^2$ и $\partial^2 V/\partial c^2$ — вторые производные потенциала вдоль главных осей инерции. Как и прежде, предполагается, что этот потенциал создается всеми зарядами, находящимися вне малой сферы, окружающей ядро. Величины S, входящие в (6.17), табулированы в Приложении V для значений параметра асимметрии $\varkappa = -1{,}0;\ -0{,}5;\ 0;\ 0{,}5$ и 1,0. Для других значений $\varkappa$ следует прибегать к интерполяции.

Величину q_J можно записать в другой форме (Брэгг и Холден [377]), а именно:

$$q_J = \frac{1}{(J+1)(2J+3)} \frac{\partial^2 V}{\partial a^2} \left[J(J+1) + E(\varkappa) - (\varkappa+1) \frac{\partial E(\varkappa)}{\partial \varkappa} \right] + \\ + \frac{2}{(J+1)(2J+3)} \frac{\partial^2 V}{\partial b^2} \frac{\partial E(\varkappa)}{\partial \varkappa} + \\ + \frac{1}{(J+1)(2J+3)} \frac{\partial^2 V}{\partial c^2} \left[J(J+1) - E(\varkappa) + (\varkappa-1) \frac{\partial E(\varkappa)}{\partial \varkappa} \right], \tag{6.18}$$

где $E(\varkappa)$ — энергетический параметр волчка, обладающего асимметрией $\varkappa$, который определяется формулой (4.10). В выражение (6.18) входит величина $E_{J K_{-1} K_1}(\varkappa)$, соответствующая тому состоянию, для которого вычисляется величина q_J. Значения $E(\varkappa)$ и $\partial E(\varkappa)/\partial \varkappa$ можно получить из Приложения IV. Хотя для этого также необходима интерполяция, однако Приложение IV содержит величины, табулированные для меньших интервалов параметра $\varkappa$, по сравнению с Приложением V, так что, пользуясь формулой (6.18), часто можно получить бóльшую точность, чем при использовании формулы (6.17).

Выражение (6.18) может оказаться полезным и при вычислении q_J для состояний, не табулированных в Приложениях IV и V ($J > 12$)[1]), ибо в

---

[1]) Величины E_τ для $J \leqslant 40$ и значений $\varkappa = 0;\ 0{,}1;\ 0{,}2;\ 0{,}3;\ \ldots$ табулированы Г. Эрландссоном [Arkiv för Fysik, **10**, 65 (1956)]. Эти таблицы помещены в Приложении IV а настоящей книги. — *Прим. ред.*

этом случае применимы все приближенные методы вычисления $E(\varkappa)$, рассмотренные в гл. 4 (относительно выражения (6.18) для приближенных значений $E(\varkappa)$ см. [377]).

Если требуется бóльшая точность, чем та, которую можно получить при интерполяции, то интеграл (6.11) можно вычислить, разлагая волновую функцию по волновым функциям симметричного волчка, согласно (4.18). Это приводит к выражению [279]

$$q_J = \frac{q_m}{(J+1)(2J+3)} \sum_K a_{JK}^2 [3K^2 - J(J+1)] - 2a_{JK}a_{JK+2}[f'(J, K+1)]^{1/2}\eta, \quad (6.19)$$

где

$$f'(J, n) = \frac{1}{4}(J^2 - n^2)[(J+1)^2 - n^2]; \quad (6.20)$$

$q_m = \partial^2 V/\partial z_m^2$ — вторая производная потенциала вдоль той главной оси, которая наиболее близка к оси симметрии эллипсоида инерции;

$$\eta = \frac{\partial^2 V/\partial x_m^2 - \partial^2 V/\partial y_m^2}{q_m}. \quad (6.21)$$

Если рассматриваемая молекула является сплющенным волчком, то z_m совпадает с осью c, а x_m и y_m — с осями a и b соответственно. Если волчок вытянутый, то z_m — ось a, x_m — ось b, y_m — ось c.

С помощью выражения (6.19) можно получить значение q_J, но для этого необходимо громоздкое вычисление величин a_{JK}. При малых значениях параметра асимметрии b [см. (4.2) и (4.3)] удовлетворительные значения q_J для различных величин K можно получить из выражений, которые приведены ниже и в которых члены порядка b^3 и выше опущены [1]).

Для $K = 0$:

$$q_J = \frac{q_m}{(J+1)(2J+3)} \left\{ -J(J+1) + \left(\frac{3}{2}b^2 - b\eta\right) f'(J, 1) \right\}. \quad (6.22а)$$

Для $K = 1$:

$$q_J = \frac{q_m}{(J+1)(2J+3)} \left\{ 3 - J(J+1) \mp \frac{\eta}{2} J(J+1) + \left(\frac{3}{2}b^2 - b\eta\right)\frac{f'(J, 2)}{4} \pm \frac{3}{128} b^2\eta J(J+1) f'(J, 2) \right\}. \quad (6.22б)$$

Для $K = 2$:

$$q_J = \frac{q_m}{(J+1)(2J+3)} \left\{ 12 - J(J+1) + \left(\frac{3}{2}b^2 - b\eta\right) \times \left[\frac{f'(J, 3)}{6} - \frac{f'(J, 1)}{2} \mp \frac{f'(J, 1)}{2} \right] \right\}. \quad (6.22в)$$

Для $K = 3$:

$$q_J = \frac{q_m}{(J+1)(2J+3)} \left\{ 27 - J(J+1) + \left(\frac{3}{2}b^2 - b\eta\right) \left[\frac{f'(J, 4)}{8} - \frac{f'(J, 2)}{4} \right] \mp \mp \frac{3}{128} f'(J, 2) J(J+1) b^2 \eta \right\}. \quad (6.22г)$$

---

[1]) Формулы (6.22), впервые полученные Найтом и Фелдом [405], были исправлены Крейчменом и Джаваном.

Для $K > 3$:

$$q_J = \frac{q_m}{(J+1)(2J+3)} \left\{ 3K^2 - J(J+1) + \left(\frac{3}{2} b^2 - b\eta \right) \times \right.$$
$$\left. \times \left[\frac{f'(J, K+1)}{2(K+1)} - \frac{f'(J, K-1)}{2(K-1)} \right] \right\} . \quad (6.22д)$$

Здесь

$$f'(J, n) = \frac{1}{4}(J^2 - n^2)[(J+1)^2 - n^2].$$

Верхний знак относится к верхнему уровню K-дублета для вытянутого волчка и к нижнему уровню для сплющенного. Нижний знак относится к нижнему уровню дублета для вытянутого волчка и к верхнему для сплющенного. Поскольку квадрупольные эффекты обычно измеряются с невысокой относительной точностью, формулы (6.22) во многих случаях дают удовлетворительные результаты, а когда b мало, они дают бóльшую точность, чем формулы (6.17) и (6.18) при использовании интерполяции.

Поле, которое действует на ядра, лежащие на оси молекулы типа симметричного волчка, не может иметь асимметричный градиент $\nabla\mathbf{E}$. Ядра, не лежащие на оси, обычно входят в молекулу в виде трех или более эквивалентных ядер, так что в сумме действие асимметричной части поля (или $\nabla\mathbf{E}$) компенсируется. Однако у молекул, которые случайно близки к симметричному волчку, асимметрия электрического поля относительно оси может вызвать заметное изменение квадрупольной энергии, когда $K = 1$. Об этом свидетельствует член $\pm q_m J\eta/(2J+3)$ в формулах (6.22). В случае $H_2C=CHCl$, например, когда параметр асимметрии $b = -0{,}006$, сверхтонкую структуру переходов между уровнями с $K = 1$ можно довольно хорошо объяснить, опуская все члены, содержащие b, но сохраняя члены, зависящие от асимметрии поля η. Если $K \neq 1$, то асимметрия поля оказывает заметное воздействие на квадрупольную энергию только в том случае, когда сама молекула асимметрична ($b \neq 0$).

Для объяснения сверхтонкой структуры в молекулах типа асимметричного волчка требуются два параметра $\partial^2V/\partial z_m^2$ и $\partial^2V/\partial x_m^2 - \partial^2V/\partial y_m^2$ или q_m и η, в то время как для молекул типа симметричного волчка необходим только один параметр q_m. Однако во многих случаях упомянутые два параметра с хорошим приближением можно выразить через единственную величину, характеризующую электрическое поле, $\partial^2V/\partial z_b^2$ – вторую производную электростатического потенциала, взятую по направлению химической связи, которая связывает рассматриваемое ядро в молекуле. Это объясняется тем, что электростатическое поле во многих случаях бывает почти симметричным относительно оси связи.

Наглядным примером вышеизложенного служит поле, в котором находится ядро Cl в асимметричных производных метила хлорида. У молекулы CH_3Cl градиент поля ∇E, действующий на ядро хлора, симметричен относительно оси C — Cl благодаря тому, что молекула имеет ось симметрии третьего порядка. В молекуле CH_2DCl градиент поля ∇E должен оставаться симметричным относительно оси C — Cl, но молекула уже является асимметричным волчком, и ни одна главная ось не совпадает со связью C — Cl. В этом случае можно легко получить выражения для вторых производных вдоль главных осей

$$\frac{\partial^2V}{\partial z_m^2} = \frac{\partial^2V}{\partial z_b^2} \frac{3\alpha_{z_b z_m}^2 - 1}{2},$$
$$\frac{\partial^2V}{\partial x_m^2} = \frac{\partial^2V}{\partial z_b^2} \frac{3\alpha_{z_b x_m}^2 - 1}{2}, \quad (6.23а)$$
$$\frac{\partial^2V}{\partial y_m^2} = \frac{\partial^2V}{\partial z_b^2} \frac{3\alpha_{z_b y_m}^2 - 1}{2},$$

где $\alpha_{z_b z_m} \ldots$ — косинусы углов между различными осями.

Вообще, если известны вторые производные потенциала, взятые вдоль осей одной системы декартовых координат x_1, x_2, x_3, то производные вдоль осей другой системы координат x_1', x_2', x_3' можно получить из соотношений

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_i' \, \partial x_j'} = \sum_{kl} \alpha_{x_i' x_k} \alpha_{x_j' x_l} \frac{\partial^2 V}{\partial x_k \, \partial x_l} , \qquad (6.23б)$$

где $\alpha_{x_i' x_k}$ — косинусы угла между осями x_i' и x_k.

Очень часто электрическое поле в месте нахождения ядра с хорошим приближением можно считать симметричным относительно связи (как это имеет место в упомянутом выше случае молекулы CH_2DCl). Как показали Майерс и Гуинн [795], для молекулы CH_2Cl_2 в пределах ошибки эксперимента, составляющей 1% от $\partial^2 V/\partial z_b^2$, формула (6.23) дает правильные значения величин q_m и η.

В случаях двойной связи поля могут быть и несимметричными относительно связи (см. гл. 9). Молекула $H_2C=CHCl$ является примером, когда двойного характера связи $C-Cl$ оказывается достаточно, чтобы сделать поле заметно асимметричным.

До сих пор мы рассматривали квадрупольное взаимодействие в молекулах типа асимметричного волчка только в первом приближении теории возмущений. Если же квадрупольная энергия не мала по сравнению с разностью энергий между вращательными уровнями, то необходимо рассматривать второй порядок теории возмущений. В соответствии с (6.9) квадрупольная энергия равна

$$W_Q = (I,\ J_{K_{-1}K_1},\ F \,|\, H_Q \,|\, I, J_{K_{-1}K_1'},\ F) + \sum_{J'K_{-1}'K_1'} \frac{|(I,\ J_{K_{-1}K_1},\ F \,|\, H_Q \,|\, I,\ J'_{K_{-1}'K_1'},\ F)|^2}{W_{J_{K_{-1}K_1}} - W_{J'_{K_{-1}'K_1'}}}, \qquad (6.24)$$

где $W_{J_{K_{-1}K_1}}$ — вращательная энергия. Выражения в скобках являются матричными элементами гамильтониана квадрупольного взаимодействия H_Q. Первый член соответствует энергии квадрупольного взаимодействия в первом приближении, которое рассматривалось выше. Суммирование распространяется на все вращательные состояния, за исключением состояния $J_{K_{-1}K_1}$, которое не подвержено возмущению.

Можно показать, что все матричные элементы, входящие в сумму (6.24), равны нулю, за исключением тех, для которых $J' = J \pm 1$ и $J' = J \pm 2$. Эти матричные элементы были рассмотрены Брэггом [279], однако подробно они не были вычислены. Кроме того, квадрупольное взаимодействие второго порядка может представлять большой интерес при случайном вырождении, когда два уровня асимметричного волчка, обладающие соответствующей симметрией, расположены близко друг к другу.

§ 6. СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА, ОБУСЛОВЛЕННАЯ НЕСКОЛЬКИМИ ЯДРАМИ ОДНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Сверхтонкая структура молекулярного спектра может быть обусловлена несколькими ядрами, входящими в состав данной молекулы. Этот случай почти всегда наблюдается, когда несколько ядер в молекуле имеют спин, больший $^1/_2$, и, следовательно, между их квадрупольными моментами и вращательным движением молекулы возникает связь. В таких случаях энергия квадрупольного взаимодействия больше не описывается выражением типа (6.8), ибо взаимодействие между одним из ядер и молекулой влияет на взаимодействие между другим ядром и молекулой, и наоборот. Рассмотрим сначала один из наиболее важных случаев взаимодействия

двух таких ядер с полем молекулы. В последующем изложении использована работа Бардина и Таунса [273].

Если ядро 1 связано с молекулой более сильно, чем ядро 2, то такая система может быть достаточно хорошо описана с помощью векторной модели. Спин первого ядра $\mathbf{I}_1$ векторно складывается с молекулярным моментом $\mathbf{J}$, и в сумме они образуют вектор $\mathbf{F}_1$, который может принимать значения $J+I_1$, $J+I_1-1$, ..., $|J-I_1|$. Затем спин $\mathbf{I}_2$ второго, более слабо связанного с молекулой ядра, складывается векторно с $\mathbf{F}_1$, и они образуют полный момент $\mathbf{F}$, который принимает значения F_1+I_2, F_1+I_2-1, ..., $|F_1-I_2|$. Предполагается, что два момента количества движения $\mathbf{I}_1$ и $\mathbf{J}$ прецессируют вокруг вектора $\mathbf{F}_1$ с частотой, приблизительно равной разности энергий между состояниями с F_1 и F_1+1, деленной на h. Подобно этому векторы $\mathbf{I}_2$ и $\mathbf{F}_1$ прецессируют вокруг вектора $\mathbf{F}$, который остается неподвижным в пространстве. Если ядро 1 связано с молекулой значительно сильнее, чем ядро 2, то $\mathbf{I}_1$ прецессирует намного быстрее, чем $\mathbf{I}_2$, т. е. $\mathbf{F}_1$ и $\mathbf{I}_2$ можно считать неподвижными во время полного оборота $\mathbf{I}_1$ и $\mathbf{J}$. Отсюда следует, что взаимодействие между $\mathbf{I}_2$ и $\mathbf{J}$ усредняется по этому движению. Если взаимодействие векторов $\mathbf{I}_2$ и $\mathbf{J}$ пропорционально косинусу угла между ними, то энергию этого взаимодействия можно довольно просто и точно вычислить с помощью векторной модели (см. гл. 8). Но в случае, когда взаимодействие пропорционально квадрату косинуса угла между $\mathbf{I}_2$ и $\mathbf{J}$ (как это имеет место при квадрупольном взаимодействии), необходимо прибегнуть к более строгому способу вычисления методами квантовой механики. Более того, если величины связей ядер 1 и 2 различаются не слишком сильно, то усреднение по прецессии ядра 1 уже не будет являться хорошим приближением и нам придется отказаться от векторной модели с тем, чтобы обратиться к более сложным методам анализа.

Рассмотрим волновые функции, которые образованы комбинацией векторов $\mathbf{J}$ и $\mathbf{I}_1$, дающих в сумме $\mathbf{F}_1$, а затем $\mathbf{F}_1$ и $\mathbf{I}_2$, дающих $\mathbf{F}$. Пусть волновыми функциями такого типа будут $\psi_1(F_1, F)$. Гамильтониан, соответствующий взаимодействию двух ядер, можно записать в виде

$$H = H_1(\mathbf{I}_1, \mathbf{J}) + H_2(\mathbf{I}_2, \mathbf{J}). \tag{6.25}$$

Энергию, характеризуемую гамильтонианом H_1, можно легко вычислить с помощью волновой функции ψ_1. В случае квадрупольного взаимодействия эта энергия определяется формулой (6.9) при простой замене F на F_1. (Здесь пренебрегается вторым порядком квадрупольного взаимодействия и J считается точным квантовым числом.) При этом мы используем волновые функции $\psi_1(F_1, F)$, соответствующие одному и тому же F, но различным значениям F_1 и, следовательно, различным значениям энергии, связанной с взаимодействием H_1. Существуют также функции, имеющие одно и то же значение F_1, но разные F, которые будут соответствовать одной и той же энергии, если взаимодействием H_2 можно пренебречь. Это вырождение будет сниматься, если учесть взаимодействие H_2. Однако энергии, связанные с взаимодействием H_2, не могут быть вычислены непосредственно, поскольку волновые функции ψ_1 не являются собственными функциями H_2.

Рассмотрим волновые функции, соответствующие комбинации векторов $\mathbf{I}_2$ и $\mathbf{J}$; последние в сумме дают вектор $\mathbf{F}_2$. Тогда, складывая $\mathbf{F}_2$ с $\mathbf{I}_1$, получаем полный момент количества движения $\mathbf{F}$. Эти собственные функции оператора H_2 могут быть обозначены через $\psi_2(F_2, F)$. При этом, как и прежде, одному и тому же значению F будут соответствовать различные волновые функции. Таким образом, рассмотренные две системы функций оказываются линейно зависимыми

$$\psi_1(F_1, F) = \sum_{F_2} c(F_1, F_2)\, \psi_2(F_2, F). \tag{6.26}$$

Матрица $c(F_1, F_2)$ унитарна, а фазы волновых функций могут быть подобраны так, что все коэффициенты будут действительны. Следовательно, обратным преобразованием будет следующее:

$$\psi_2(F_2, F) = \sum_{F_1} c(F_1, F_2)\,\psi_1(F_1, F). \tag{6.27}$$

Когда оба взаимодействия H_1 и H_2 одного порядка, то ни $\psi_1(F_1, F)$, ни $\psi_2(F_2, F)$ не являются собственными функциями, но последние могут быть выражены через линейные комбинации какой-либо одной из этих систем функций. Пусть

$$\psi(F) = \sum_{F_1} a(F_1)\,\psi_1(F_1, F) \tag{6.28}$$

представляет общий вид разложения точной волновой функции. Пользуясь равенством (6.25), запишем уравнение $\hat{H}\psi = W\psi$ в виде

$$\sum_{F_1} \hat{H}_1(\mathbf{I}_1, \mathbf{J})\,a(F_1)\,\psi_1(F_1, F) + \sum_{F_1} \hat{H}_2(\mathbf{I}_2, \mathbf{J})\,a(F_1) \sum_{F_2} c(F_1, F_2)\,\psi_2(F_2, F) = \\ = W \sum_{F_1} a(F_1)\,\psi_1(F_1, F). \tag{6.29}$$

Здесь ψ_1 — собственные функции $\hat{H}_1$, а ψ_2 — собственные функции $\hat{H}_2$, т. е.

$$\hat{H}_1(\mathbf{I}_1, \mathbf{J})\,\psi_1(F_1, F) = W_1(F_1)\,\psi_1(F_1, F),$$
$$\hat{H}_2(\mathbf{I}_2, \mathbf{J})\,\psi_2(F_2, F) = W_2(F_2)\,\psi_2(F_2, F). \tag{6.30}$$

Пользуясь этими соотношениями и исключая ψ_2 с помощью (6.27), преобразуем уравнение (6.29) к виду

$$\sum_{F_1} \{[A(F_1, F_1) + W(F_1) - W]\,a(F_1) + \\ + \sum_{F_1' \neq F_1} A(F_1, F_1')\,a(F_1')\}\,\psi_1(F_1, F) = 0, \tag{6.31}$$

где

$$A(F_1, F_1') = \sum_{F_2} c(F_1, F_2)\,c(F_1', F_2)\,W_2(F_2). \tag{6.32}$$

Поскольку система функций ψ_1 является ортогональной, уравнение (6.31) сводится к системе однородных уравнений вида

$$[A(F_1, F) + W(F_1) - W]\,a(F_1) + \sum_{F_1' \neq F_1} A(F_1, F_1')\,a(F_1') = 0. \tag{6.33}$$

Таблица 27

Коэффициенты $c(F_1, F_2)$ при $I_1 = I$, $I_2 = \frac{1}{2}$ и $\Sigma = I + J + F + \frac{1}{2}$

F_2	$F_1 = F - \frac{1}{2}$	$F_1 = F + \frac{1}{2}$
$J - \frac{1}{2}$	$\left[\frac{(\Sigma - 2F)(\Sigma - 2J)}{(2F+1)(2J+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(\Sigma + 1)(\Sigma - 2I)}{(2F+1)(2J+1)}\right]^{1/2}$
$J + \frac{1}{2}$	$-\left[\frac{(\Sigma + 1)(\Sigma - 2I)}{(2F+1)(2J+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(\Sigma - 2F)(\Sigma - 2J)}{(2F+1)(2J+1)}\right]^{1/2}$

Каждое из таких уравнений соответствует определенному значению F_1, которое в сумме с I_2 дает одну и ту же величину полного момента F. Чтобы система этих уравнений имела решение, определитель, составленный

из се коэффициентов, должен равняться нулю. Решение этого секулярного уравнения дает возможные значения энергии W. Если взаимодействие H_2 много слабее, чем H_1, и нет никакого вырождения по W_1, то значения энергий в первом порядке по H_2 даются формулой

$$W = W(F_1) + A(F_1, F_1)$$

или

$$W = W(F_1) + \sum_{F_2} [c(F_1, F_2)]^2 W_2(F_2). \tag{6.34}$$

Это случай, когда собственные функции $\psi_1(F_1, F)$ являются точными. Энергия равна сумме $W(F_1)$ и различных возможных значений энергии $W_2(F_2)$, входящих с статистическими весами $[c(F_1, F_2)]^2$, которые определяются коэффициентами разложения (6.26) волновых функций $\psi_2(F_2, F)$ по функциям $\psi_1(F_1, F)$.

Коэффициенты $c(F_1, F_2)$, отнесенные к квантовым числам I_1, I_2, J_1, F_1, F_2 и F, приведены в табл. 27—29. В табл. 27 эти коэффициенты приведены для любых I_1, J, F_1, F_2 и F при $I_2 = {}^1/_2$, а в табл. 28 и 29 они

Таблица 28

Коэффициенты $c(F_1, F_2)$ при $I_1 = I$, $I_2 = 1$ и $\Sigma = I + J + F + 1$ (Бардин и Таунс [273])

F_2	$F_1 = F - 1$
$J-1$	$\left(\frac{(\Sigma-2F-1)(\Sigma-2F)(\Sigma-2J-1)(\Sigma-2J)}{2J(2J+1)2F(2F+1)}\right)^{1/2}$
J	$\left(\frac{2(\Sigma-2F)(\Sigma-2I-1)\Sigma(\Sigma-2J-1)}{2J(2J+2)2F(2F+1)}\right)^{1/2}$
$J+1$	$\left(\frac{(\Sigma-2I-1)(\Sigma-2I)\Sigma(\Sigma+1)}{(2J+1)(2J+2)2F(2F+1)}\right)^{1/2}$

F_2	$F_1 = F$
$J-1$	$\left(\frac{2(\Sigma-2F-1)(\Sigma-2I-1)\Sigma(\Sigma-2J)}{2J(2J+1)2F(2F+2)}\right)^{1/2}$
J	$\frac{2F(F+1)+2J(J+1)-2I(I+1)}{(2J(2J+2)2F(2F+2))^{1/2}}$
$J+1$	$-\left(\frac{2(\Sigma-2J-1)(\Sigma-2F)(\Sigma-2I)(\Sigma+1)}{(2J+1)(2J+2)2F(2F+2)}\right)^{1/2}$

F_2	$F_1 = F + 1$
$J-1$	$\left(\frac{(\Sigma-2I-1)(\Sigma-2I)\Sigma(\Sigma+1)}{2J(2J+1)(2F+1)(2F+2)}\right)^{1/2}$
J	$-\left(\frac{2(\Sigma-2F-1)(\Sigma-2I)(\Sigma-2J)(\Sigma+1)}{2J(2J+2)(2F+1)(2F+2)}\right)^{1/2}$
$J+1$	$\left(\frac{(\Sigma-2J-1)(\Sigma-2J)(\Sigma-2F-1)(\Sigma-2F)}{(2J+1)(2J+2)(2F+1)(2F+2)}\right)^{1/2}$

Коэффициенты $c(F_1, F_2)$ при $I_1 = I$, $I_2 = \frac{3}{2}$

F_2	$F_1 = F - \frac{3}{2}$
$-\frac{3}{2}$	$\left(\frac{(\Sigma-2F-2)(\Sigma-2F-1)(\Sigma-2F)(\Sigma-2J-2)(\Sigma-2J-1)(\Sigma-2J)}{(2F-1)2F(2F+1)(2J-1)2J(2J+1)}\right)^{1/2}$
$-\frac{1}{2}$	$\left(\frac{3(\Sigma-1)(\Sigma-2F-1)(\Sigma-2F)(\Sigma-2J-2)(\Sigma-2J-1)(\Sigma-2I-2)}{(2F-1)2F(2F+1)(2J-1)(2J+1)(2J+2)}\right)^{1/2}$
$J+\frac{1}{2}$	$\left(\frac{3(\Sigma-1)\Sigma(\Sigma-2F)(\Sigma-2J-2)(\Sigma-2I-2)(\Sigma-2I-1)}{(2F-1)2F(2F+1)2J(2J+1)(2J+3)}\right)^{1/2}$
$J+\frac{3}{2}$	$\left(\frac{(\Sigma-1)\Sigma(\Sigma+1)(\Sigma-2I-2)(\Sigma-2I-1)(\Sigma-2I)}{(2F-1)2F(2F+1)(2J+1)(2J+2)(2J+3)}\right)^{1/2}$
	$F_1 = F + \frac{1}{2}$
$J-\frac{3}{2}$	$\left(\frac{3(\Sigma-1)\Sigma(\Sigma-2F-2)(F-2J)(\Sigma-2I-2)(\Sigma-2I-1)}{2F(2F+1)(2F+3)(2J-1)2J(2J+1)}\right)^{1/2}$
$J-\frac{1}{2}$	$\frac{\left[2F\left(-3I-J+3F+\frac{1}{2}\right)+3(\Sigma-2F-1)(\Sigma-2I-2)\right](\Sigma(\Sigma-2I-1))^{1/2}}{(2F(2F+1)(2F+3)(2J-1)(2J+1)(2J+2))^{1/2}}$
$J+\frac{1}{2}$	$-\frac{\left[2F\left(-3I+J+3F+\frac{3}{2}\right)+3(\Sigma-2F)(\Sigma-2I-1)\right]((\Sigma-2F-1)(\Sigma-2J-1))^{1}}{(2F(2F+1)(2F+3)2J(2J+1)(2J+3))^{1/2}}$
$J+\frac{3}{2}$	$\left(\frac{3(\Sigma+1)(\Sigma-2F-1)(\Sigma-2F)(\Sigma-2J-2)(\Sigma-2J-1)(\Sigma-2I)}{2F(2F+1)(2F+3)(2J+1)(2J+2)(2J+3)}\right)^{1/2}$

Таблица 2

и $\Sigma = I + J + F + \frac{3}{2}$ (Бардин и Таунс [273])

	$F_1 = F - \frac{1}{2}$
	$\left(\frac{3(\Sigma-1)(\Sigma-2F-2)(\Sigma-2F-1)(\Sigma-2J-1)(\Sigma-2J)(\Sigma-2I-2)}{(2F-1)(2F+1)(2F+2)(2J-1)2J(2J+1)} \right)^{1/2}$
	$\frac{\left[2(2F-1)(\Sigma-2I-1)+(\Sigma-2F)\left(-3I+3J+F-\frac{1}{2} \right) \right] ((\Sigma-2F-1)(\Sigma-2J-1))^{1/2}}{((2F-1)(2F+1)(2F+2)(2J-1)(2J+1)(2J+2))^{1/2}}$
	$\frac{\left[(2F-1)(\Sigma-2I)+(\Sigma-2F)\left(-3I+3J-F+\frac{1}{2} \right) \right] ((\Sigma)(\Sigma-2I-1))^{1/2}}{((2F-1)(2F+1)(2F+2)2J(2J+1)(2J+3))^{1/2}}$
	$-\left(\frac{3\Sigma(\Sigma+1)(\Sigma-2F)(\Sigma-2J-2)(\Sigma-2I-1)(\Sigma-2I)}{(2F-1)(2F+1)(2F+2)(2J+1)(2J+2)(2J+3)} \right)^{1/2}$
	$F_1 = F + \frac{3}{2}$
	$\left(\frac{(\Sigma-1)\Sigma(\Sigma+1)(\Sigma-2I-2)(\Sigma-2I-1)(\Sigma-2I)}{(2F+1)(2F+2)(2F+3)(2J-1)2J(2J+1)} \right)^{1/2}$
	$-\left(\frac{3\Sigma(\Sigma+1)(\Sigma-2F-2)(\Sigma-2J)(\Sigma-2I-1)(\Sigma-2I)}{(2F+1)(2F+2)(2F+3)(2J-1)(2J+1)(2J+2)} \right)^{1/2}$
	$\left(\frac{3(\Sigma+1)(\Sigma-2F-2)(\Sigma-2F-1)(\Sigma-2J-1)(\Sigma-2J)(\Sigma-2I)}{(2F+1)(2F+2)(2F+3)2J(2J+1)(2J+3)} \right)^{1/2}$
	$-\left(\frac{(\Sigma-2F-2)(\Sigma-2F-1)(\Sigma-2F)(\Sigma-2J-2)(\Sigma-2J-1)(\Sigma-2J)}{(2F+1)(2F+2)(2F+3)(2J+1)(2J+2)(2J+3)} \right)^{1/2}$

приводятся для $I_2 = 1$ и $I_2 = {}^3/_2$. Упомянутые коэффициенты связаны с известными функциями, которые ввел Рака́ [126], следующим образом:

$$c(F_1, F_2) = (-1)^{F+J-I_1-I_2}[(2F_1+1)(2F_2+1)]^{1/2} W(F_1, F, J, F_2; I_2, I_1).$$

Функции W (не надо смешивать с энергиями) табулированы для большинства значений переменных, которые могут представлять интерес (Биденхарн, Блатт и Роуз [721], Оби, Исидзу, Янагава, Танабе и Сато [949]), и, следовательно, с помощью этих таблиц можно рассчитать коэффициенты $c(F_1, F_2)$ при $I_2 > {}^3/_2$.

Пример сверхтонкой структуры от двух ядер. Рассмотрим частный случай. Пусть $I_1 = {}^3/_2$, $I_2 = 1$ и $J = 2$. При этом F_1 может иметь значения ${}^1/_2$, ${}^3/_2$, ${}^5/_2$ и ${}^7/_2$; F_2 может быть равно 1, 2 или 3, а F принимать значения от ${}^1/_2$ до ${}^9/_2$. Только одна из волновых функций $\psi_1(F_1, F)$ или $\psi_2(F_2, F)$ может соответствовать значению $F = {}^9/_2$, а именно $\psi_1({}^7/_2, {}^9/_2)$ или $\psi_2(3, {}^9/_2)$, и, следовательно, эти волновые функции должны быть идентичны. Отсюда следует, что при $F = {}^9/_2$ все коэффициенты c обращаются в нуль, за исключением одного $c({}^7/_2, 3)$, который, как видно из табл. 28 или 29, равен единице. Секулярное уравнение для $F = {}^9/_2$ сводится к равенству

$$W = W_1({}^7/_2) + W_2(3).$$

Значению $F = {}^7/_2$ соответствуют две волновые функции, которые являются линейными комбинациями функций $\psi_1({}^7/_2, {}^7/_2)$ и $\psi_1({}^5/_2, {}^7/_2)$, или $\psi_2(3, {}^7/_2)$ и $\psi_2(2, {}^7/_2)$.

Коэффициенты c, согласно табл. 28 (или табл. 29), равны

$$c\left(\frac{7}{2}, 3\right) = -\sqrt{\frac{1}{7}}, \quad c\left(\frac{7}{2}, 2\right) = \sqrt{\frac{6}{7}}, \quad c\left(\frac{5}{2}, 3\right) = \sqrt{\frac{6}{7}}, \quad c\left(\frac{5}{2}, 2\right) = \sqrt{\frac{1}{7}}.$$

Секулярное уравнение принимает следующий вид:

$$\begin{vmatrix} \left[W_1\left(\frac{7}{2}\right) + \frac{1}{7}W_2(3) + \frac{6}{7}W_2(2) - W\right] & \frac{\sqrt{6}}{7}[W_2(2) - W_2(3)] \\ \frac{\sqrt{6}}{7}[W_2(2) - W_2(3)] & \left[W_1\left(\frac{5}{2}\right) + \frac{6}{7}W_2(3) + \frac{1}{7}W_2(2) - W\right] \end{vmatrix} = 0. \qquad (6.35)$$

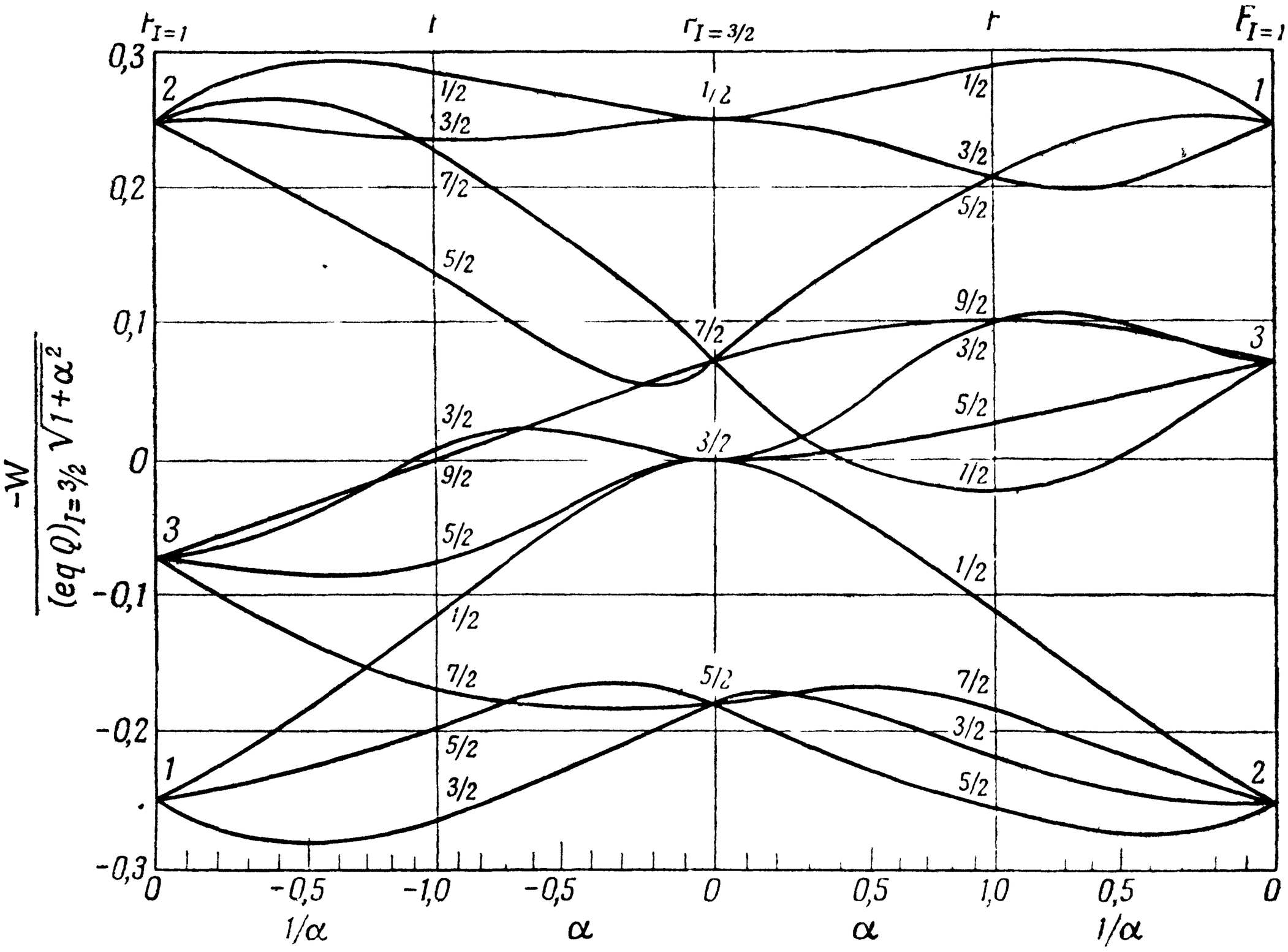
Это уравнение дает два возможных значения энергии E, соответствующие двум различным состояниям с $F = {}^7/_2$. При $H_2 \ll H_1$ достаточно точное решение в первом приближении получается при учете только диагональных членов. Это дает

$$\begin{aligned} W &= W_1\left(\frac{7}{2}\right) + \frac{1}{7}W_2(3) + \frac{6}{7}W_2(2), \\ W &= W_1\left(\frac{5}{2}\right) + \frac{6}{7}W_2(3) + \frac{1}{7}W_2(2). \end{aligned} \qquad (6.36)$$

Если H_2 не очень мало, то нужно решать квадратное уравнение (6.35).

Энергии, определяемые соотношениями (6.36), которые будут точными, если связь ядра 1 с молекулой много сильнее связи ядра 2, представляют собой энергии связи ядра 1 с молекулой, несколько измененные под воздействием ядра 2. Если же была бы сильнее связь с молекулой ядра 2, а не ядра 1, то эти энергии определялись бы в первую очередь связью ядра 2 и подвергались небольшому возмущению со стороны ядра 1. В промежуточных случаях, когда ни одно из этих приближений неспра-

ведливо, энергии описываются более сложными выражениями. Такие энергии были вычислены для различных состояний в случае, когда $I_1 = {}^3/_2$, $I_2 = 1$ и $J = 2$. Они иллюстрируются фиг. 36. На этом графике уровни энергии изображены как функции постоянных квадрупольных связей двух ядер. Расчет проводился в предположении, что связи ядер с молекулой



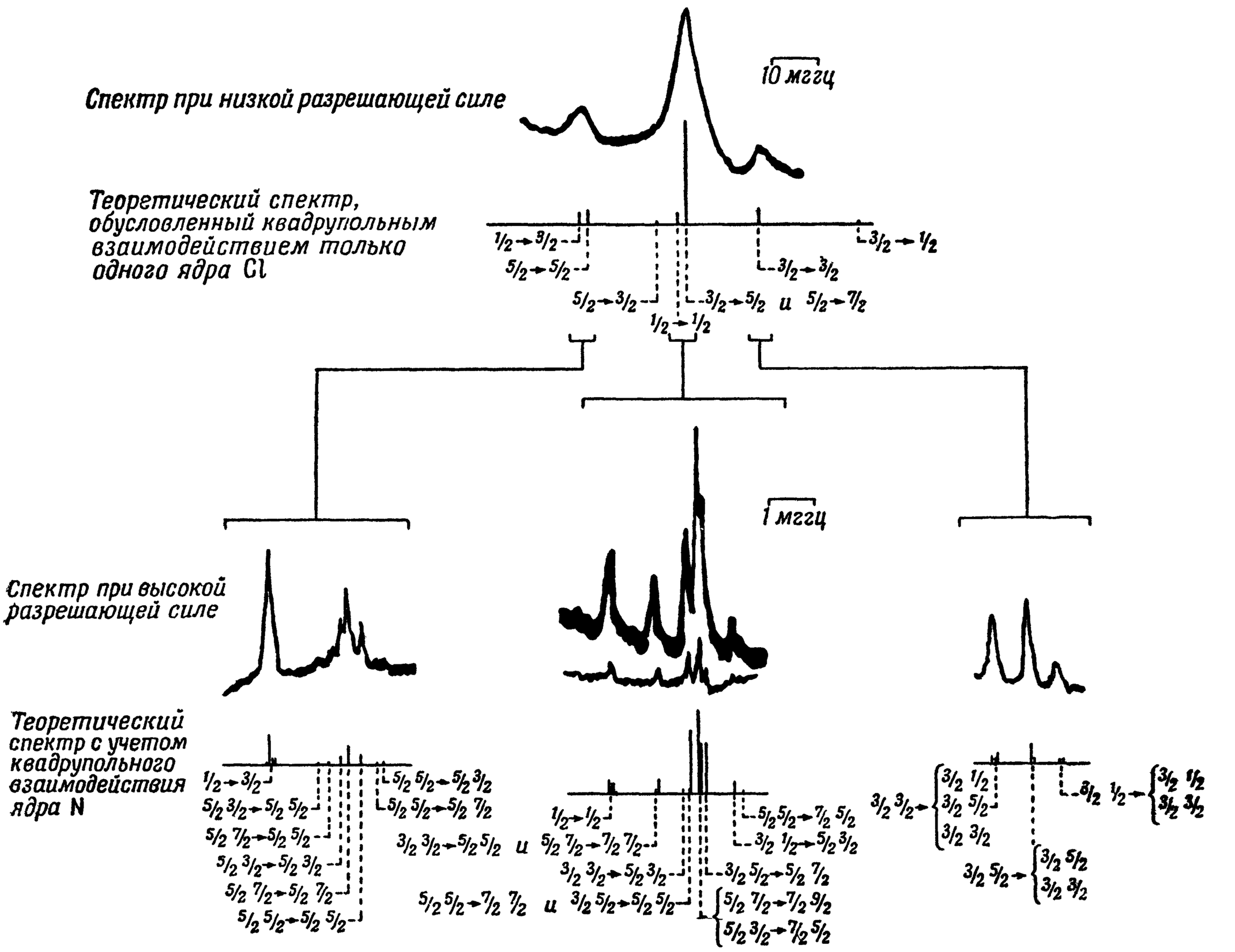
Фиг. 36. Энергия W, обусловленная квадрупольной связью двух ядер со спинами 1 и ${}^3/_2$ при $J=2$ (Бардин, Таунс [273]).

обусловлены только квадрупольными моментами. По оси абсцисс отложено отношение $\alpha = (eqQ)_{I=1}/(eqQ)_{I=3/2}$, причем шкала масштаба была выбрана линейной для функции $(1+\alpha)/(1+\alpha^2)^{1/2}$ при положительных α, а для функции $(1-\alpha)/(1+\alpha^2)^{1/2}$ при отрицательных α. Энергия отсчитывается по оси ординат, причем масштаб линеен относительно выражения $W/[(-eqQ)_{I=3/2}(1+\alpha^2)^{1/2}]$. Такой график дает гладкие кривые и умещает весь диапазон изменения α от $-\infty$ до $+\infty$. При $|\alpha| > 1$ отложены величины $1/\alpha$, а не α.

Вблизи $\alpha = 0$ правильный результат дает уже первое приближение, и уровни близко подходят к тем, которые будут иметь место при ядре со спином ${}^3/_2$. Первое приближение справедливо также вблизи $\alpha = \infty$ или $1/\alpha = 0$, когда уровни приближаются к тем, которые следует ожидать при одном ядре со спином 1. Из графика видно, что первое приближение является достаточно точным при $|\alpha| < 0{,}1$ и $|1/\alpha| < 0{,}1$, но в промежуточных случаях оно может приводить к значительным ошибкам, и тогда необходимо будет решать полные секулярные уравнения. В этих промежуточных случаях квантовые числа F_1 и F_2 не имеют определенных значений, и поэтому каждое состояние и уровни энергии обозначены на графике только с помощью полного момента F.

Пример вращательного спектра при наличии двух квадрупольных моментов приведен на фиг. 37. Это переход $J = 2 \leftarrow 1$ линейной молекулы

$Cl^{35}C^{12}N^{14}$, находящейся в основном состоянии. В этом случае ядро Cl имеет спин $^3/_2$ и постоянную квадрупольной связи $-83{,}5$ *мгц*, в то время как ядро N^{14}, обладающее спином 1, имеет постоянную квадрупольной связи $-3{,}83$ *мгц*. Таким образом, $\alpha \approx 0{,}05$ и первое приближение будет довольно точным, хотя и приведет к небольшим ошибкам.



Ф и г. 37. Сверхтонкая структура перехода $J = 2 \leftarrow 1$ в молекуле $Cl^{35}CN^{14}$ (основное колебательное состояние) при плохом и хорошем разрешении и сравнение с теоретическим спектром.

Спин Cl^{35} равен 3/2, а спин N^{14} равен 1 (Таунс, Холден и Меррит [351]).

Отметим, что описанный выше метод вычисления энергий для случая двух ядер применим не только для расчета квадрупольных взаимодействий. Этот метод можно применять во всех случаях, в которых фигурируют энергии W_1 и W_2; благодаря ему можно получить собственные значения энергий взаимодействия между отдельными ядрами и молекулой, а также рассчитать магнитную связь, которая будет рассматриваться в гл. 8, или комбинацию магнитной и квадрупольной связей.

Интенсивности компонент сверхтонкой структуры. Кроме уровней энергии, необходимо также знать и интенсивность переходов. При расщеплении, обусловленном одним ядром, относительную интенсивность каждой компоненты сверхтонкой структуры можно получить из формул (6.6), которые получены для интенсивности линий тонкой (или сверхтонкой) структуры и которые табулированы в Приложении I. Если сверхтонкое взаимодействие обусловлено также и вторым ядром, причем связь этого ядра с молекулой значительно меньше связи первого, то для нахождения общих интен-

сивностей всех компонент еще более тонкого расщепления можно опять же пользоваться формулами (6.6) и Приложением I. Для этого необходимо только заменить L на F_1, S на I_2 и J на F. Приложение I не содержит данных для полуцелых значений J, которые будут нужны, когда I_1 полуцелое и J заменено на F_1. В таких случаях приходится прибегать к интерполяции. Если величины связи двух ядер различаются не слишком сильно, то истинные интенсивности непосредственно найти нельзя и дальнейшее приближение можно получить путем интерполяции между двумя предельными случаями: когда связь первого ядра больше связи второго и когда она меньше связи второго ядра. Интенсивности для этих предельных случаев можно легко получить из Приложения I.

Точные значения интенсивностей можно найти, конечно, и в случаях промежуточной связи, если использовать значения энергий, полученные методом, описанным выше, и решить уравнения типа (6.33) для $a(F_1)$. Матричные элементы переходов между компонентами сверхтонкой структуры в случае одного ядра могут быть найдены у Кондона и Шортли [64]. Их можно обозначить через $(I_1,J,F_1\,|\,\mu_J\,|\,I_1,J',F_1')$; квадраты этих матричных элементов пропорциональны относительным интенсивностям, приведенным в Приложении I. Матричный элемент $(I_2, F_1, F|\,\mu_{F_1}\,|\,I_2, F_1', F')$ для перехода между состояниями, которые характеризуются квантовыми числами I_2, F_1 и F, можно получить аналогичным путем. Тогда в случаях промежуточной связи относительные интенсивности переходов между состояниями i и j будут определяться выражением

$$\Big|\sum_{F_1'}\sum_{F_1} a_i(F_1)\,a_j(F_1')\,(I_1,\,J,\,F_1\,|\,\mu_J\,|\,I_1,\,J',\,F_1')\,(I_2,F_1,F\,|\,\mu_{F_1}\,|\,I_2,\,F_1',\,F')\Big|^2.$$

Необходимо обратить внимание на соответствующий выбор фаз (см. [64], стр. 277). Указанные вычисления очень громоздки и в большинстве случаев их можно заменить описанным выше приближенным методом.

Сверхтонкая структура, обусловленная более чем двумя ядрами. Случай трех ядер, имеющих в молекуле квадрупольную связь, не является характерным, за исключением случаев, когда в молекулу типа симметричного волчка входят три галогена, как, например, $AsCl_3$, $HCBr_3$ **и т. п.**

Сверхтонкая структура, обусловленная такими взаимодействиями, настолько сложна, что задача решена до конца только в одном частном случае — перехода $J=1\leftarrow 0$ в молекуле $HCBr_3$ (Мицушима и Ито [662], Кодзима, Цукада, Хашвара, Мицушима и Ито [777] проделали вычисления для перехода $J=1\leftarrow 0$ при спинах ядер, равных 1, $^3/_2$, 2 и $^5/_2$).

Когда в одной молекуле взаимодействуют более чем два ядра, рассмотренный выше метод становится неприменимым. Удовлетворительная методика расчета таких более сложных случаев, основанная на применении коэффициентов Рака́ [126], была предложена Бёрсоном [465]. Состояние молекулярной системы с моментом J и с тремя ядрами, имеющими спины I_1, I_2 и I_3, может быть задано векторами $\mathbf{I}=\mathbf{I}_1+\mathbf{I}_2$, $\mathbf{I}^0=\mathbf{I}+\mathbf{I}_3$ и $\mathbf{F}=\mathbf{I}^0+\mathbf{J}$ или соответствующими квантовыми числами I, I^0, J и F. Бёрсон [465] получил выражения для матричных элементов квадрупольных взаимодействий трех ядер, соответствующих переходам между состояниями, которые описываются вышеуказанными квантовыми числами в тех случаях,

когда взаимодействиями между состояниями с различными значениями J можно пренебречь:

$$(I, I^0, J, F \mid H_{Q_1} + H_{Q_2} + H_{Q_3} \mid I', I^{0\prime}, J', F) =$$

$$= \frac{(J \mid eQ_1\partial^2 V_1/\partial z^2 \mid J)(-1)^{I_2+I_3-I_1-I-I'+J'-F}}{8[J(2J-1)I_1(2I_1-1)]^{1/2}}[(2I+1)(2I'+1)(2I^0+1)\times$$

$$\times(2I^{0\prime}+1)(2I_1+1)(2I_1+2)(2I_1+3)(2J+1)(2J+2)(2J+3)]^{1/2}\times$$

$$\times W(I_1, I_1, I, I';\ 2I_2)W(I, I', I^0, I^{0\prime};\ 2I_3)W(I, I', J, J';\ 2F)+$$

$$+\frac{(J \mid eQ_2\partial^2 V_2/\partial z^2 \mid J)(-1)^{I_1+I_3-I_2-I-I'+J'-F}}{8[J(2J-1)I_2(2I_2-1)]^{1/2}}[(2I+1)(2I'+1)(2I^0+1)\times$$

$$\times(2I^{0\prime}+1)(2I_2+1)(2I_2+2)(2I+3)(2J+1)(2J+2)(2J+3)]^{1/2}\times$$

$$\times W(I_2, I_2, I, I';\ 2I_1)W(I, I', I^0, I^{0\prime};\ 2I_3)W(I, I', J, J';\ 2F)+$$

$$+\frac{(J \mid eQ_3\partial^2 V_3/\partial z^2 \mid J)(-1)^{I-I_3+I0-I0'+J'-F}}{[J(2J-1)I_3(2I_3-1)]^{1/2}}\delta_{II'}[(2I^0+1)(2I^{0\prime}+1)\times$$

$$\times(2I_3+1)(2I_3+2)(2I_3+3)(2J+1)(2J+2)(2J+3)]^{1/2}\times$$

$$\times W(I_3, I_3, I^0, I^{0\prime};\ 2I)W(I^0, I^{0\prime}, J, J';\ 2F), \qquad (6.37)$$

где $\delta_{II'}$ равно единице при $I=I'$ и равно нулю в других случаях. Матричные элементы в (6.37) вида $(J \mid eQ_1\partial^2 V_1/\partial z^2 \mid J')$ зависят от матричных элементов направляющих косинусов, в чем можно убедиться с помощью (6.12). Если вращательное состояние возмущено не сильно и J можно считать хорошим квантовым числом, то матричные элементы принимают вид $e(q_J Q)_1$, где q_J определяется выражением (6.17) или (6.18). Функции W, частный вид которых был использован в (6.37), табулированы Биденхарном, Блаттом и Роузом [721].

Для решения конкретной задачи нужно, пользуясь матричными элементами (6.37), составить секулярные уравнения и решить их. При этом можно пользоваться обычным методом вычисления, который мы не будем здесь обсуждать.

Глава 7

МОЛЕКУЛЫ С НЕ РАВНЫМ НУЛЮ ЭЛЕКТРОННЫМ МОМЕНТОМ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

До сих пор наше рассмотрение относилось к молекулам, находящимся в $^1\Sigma$-состоянии. Это означает, что сумма орбитальных моментов количества движения электронов, а также сумма электронных спинов равна нулю. Обычно только этот случай $^1\Sigma$-состояния и нуждается в рассмотрении, поскольку огромное большинство молекул имеет в этом состоянии наинизший уровень электронной энергии. Однако в газообразном состоянии существует несколько видов молекул (приблизительно 0,1% общего числа), которые в основном состоянии все же имеют не равный нулю электронный момент количества движения и, следовательно, обычно находятся в состоянии, отличном от $^1\Sigma$. Сюда входит молекула O_2 и редко встречающиеся молекулы, имеющие нечетное число электронов, такие, как NO, NO_2 и ClO_2. Молекулы с нечетным числом электронов не могут иметь электронный спин, равный нулю, и, следовательно, никогда не бывают в $^1\Sigma$-состоянии. Кроме того, при изучении радиоспектроскопическими методами газов при высокой температуре или возбуждении электрическим разрядом молекулы находятся не в $^1\Sigma$-состоянии, а в возбужденных или диссоциированных состояниях. Многие молекулы при сильном возбуждении диссоциируют на части, которые имеют нечетное число электронов и, следовательно, обладают электронным моментом количества движения. Эти диссоциировавшие части играют важную роль в химических реакциях и газовых разрядах и обычно называются свободными радикалами, так как они представляют собой свободные химически активные образования атомов или радикалов. Электроны в молекулах движутся значительно быстрее ядер, поэтому при рассмотрении движения электронов ядра можно считать неподвижными (см. приближение Борна — Оппенгеймера, упомянутое в гл. 1). Электроны в молекуле могут иметь как орбитальный, так и спиновый момент, причем электронные состояния могут быть описаны способом, совершенно аналогичным тому, которым пользуются для описания электронных состояний в атомах и который был рассмотрен в гл. 5. Однако случаи атома и молекулы принципиально различны вследствие того, что электрическое поле, создаваемое атомным ядром, является сферически симметричным, в то время как поля, создаваемые двумя или более ядрами в молекуле, не обладают сферической симметрией. Поскольку в молекуле электрон движется не в сферически симметричном поле, то на него действуют вращающие моменты и его момент количества движения уже не остается постоянным, как это было в атоме. Простейшей молекулой является двухатомная или линейная молекула, где поле симметрично относительно оси молекулы. Вследствие этой симметрии вращающий момент относительно оси симметрии на электрон не действует и составляющая момента количества движения вдоль оси молекулы является постоянной.

Двухатомная молекула в некотором смысле подобна атому, находящемуся в очень сильном электрическом поле, направленном вдоль оси молекулы. Это поле вызывает сильный эффект Штарка (см. гл. 10), влияющий на орбитальное движение электронов. Хотя орбитальный момент не сохраняется

и квантовое число L теряет свой смысл, во многих случаях остается постоянной величина M_L—проекция на ось молекулы орбитального момента **L**. Для молекул вместо M_L принято писать Λ, так как L не имеет определенного значения, а Λ соответствует в греческом алфавите букве L. Энергия зависит от величины Λ, которая, конечно, является сохраняющейся величиной и может принимать значения $L, L-1, \cdots, -L$. Однако положительным и отрицательным значениям Λ соответствует одна и та же величина энергии (см. гл. 10), и, следовательно, кроме случая $\Lambda = 0$, уровни энергии двукратно вырождены. Это вырождение может быть снято вращательно-электронным взаимодействием, рассматриваемым ниже и называемым Λ-удвоением.

Таблица 30

Обозначения, принятые для моментов количества движения и используемые в молекулярных и атомных спектрах [1])

	Молекула	Атом
Спиновый момент количества движения ядра	**I**	**I**
Проекция на фиксированную в пространстве ось	M_I	M_I
Проекция на ось молекулы	Ω_I	
Спиновый момент количества движения электронов	**S**	**S**
Проекция на фиксированную в пространстве ось	M_S	M_S
Проекция на ось молекулы	Σ	
Орбитальный момент количества движения электронов	**L**	**L**
Проекция на фиксированную в пространстве ось	M_L	M_L
Проекция на ось молекулы	Λ	
Сумма спинового и орбитального моментов количества движения электронов (L+S)	$\mathbf{J}_a$	**J**
Орбитальный момент количества движения, обусловленный движением ядер (вращение молекулы как целого)	**O**	
Полный момент количества движения с учетом вращения молекулы	**N**	**L**
Проекция на ось молекулы	K	
Полный момент количества движения молекулы без учета спина ядер	**J**	**J**
Проекция на фиксированную в пространстве ось	M_J	M_J
Проекция на ось молекулы (абсолютная величина)	Ω	
Полный момент количества движения с учетом ядерного спина	**F**	**F**
Проекция на фиксированную в пространстве ось	M_F	M_F
Проекция на ось молекулы	Ω_F	

[1]) В случаях, когда ядерный спин равен нулю или несуществен, вместо **F** употребляется **J**. Когда отсутствует электронный спин, **J** идентично **N** и употребляется вместо него. Когда электронный спин равен нулю, проекция **J** на ось молекулы равна K, которое употребляется вместо Ω.

Существует аналогия между моментами количества движения молекул и атомов; буквенные обозначения, используемые в каждом отдельном случае, приведены в табл. 30. Молекула имеет дополнительные типы моментов вследствие возможности вращения молекулы как целого. Кроме того, у линейных молекул и молекул типа симметричного волчка наряду с проекциями на оси, неподвижные в пространстве, могут представлять интерес и проекции различных моментов на ось симметрии молекулы. Отметим, что в различных случаях используются не все квантовые числа, приведенные в табл. 30. Например, если проекция **L** на молекулярную ось Λ постоянна, то проекция **L** на пространственную ось M_L не постоянна и обычно не представляет интереса.

В двухатомной или линейной молекуле, где спин-орбитальные эффекты не очень велики, проекция **L** на молекулярную ось Λ является постоянной величиной и играет ту же роль, что и L. Если линейная молекула изогнута, например при изгибных колебаниях, или если молекула не является линейной, то электрическое поле не обладает осевой симметрией, и Λ уже больше не будет постоянной величиной или точно определенным квантовым числом. В нелинейной молекуле орбитальное движение электронов почти полностью «подавлено» и в общий момент молекулы входит только спиновый момент электронов.

Если электронный орбитальный момент Λ, направленный вдоль оси линейной молекулы, принимает значения $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$, то говорят, что молекула находится соответственно в Σ-, Π-, Δ-, Φ-,... состояниях по аналогии с атомными S-, P-, D-, F-состояниями, когда $L = 0, 1, 2, 3$. В этом и некоторых других отношениях обозначения для молекулярных спектров можно рассматривать как своего рода перевод атомных обозначений на греческий алфавит. Опять-таки по аналогии с атомными спектрами состояния с электронным спином $0, {}^1/_2, 1, \ldots$ (так называемые синглетные, дублетные и триплетные состояния) обозначаются индексом, расположенным слева вверху буквы, соответствующей состоянию. Так, например, символ $^2\Pi$ означает, что $S = {}^1/_2$ и $\Lambda = 1$. Составляющая полного момента вдоль оси молекулы может принимать значения $\Lambda + S, \Lambda + S - 1, \cdots, \Lambda - S$, что обозначается с помощью нижнего правого индекса, например $^2\Pi_{3/2}, ^2\Pi_{1/2}$. Ее абсолютная величина обозначается буквой Ω, т.е. $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$.

Ван-Флеком [700] был рассмотрен вопрос о связи векторов моментов количества движения в молекулах. Он показал, что если у внутренних моментов (за исключением полного момента J) изменить знак на обратный, то векторы полных моментов количества движения подчиняются тем же правилам коммутации, что и векторы моментов в атомах. Следовательно, для молекулярной задачи могут быть использованы матричные элементы, приведенные у Кондона и Шортли [64] для атомов. Работа Ван-Флека не понадобится для последующего изложения, поскольку ни один конкретный расчет для промежуточной связи или других сложных случаев до конца нами проводиться не будет.

§ 2. СЛУЧАИ СВЯЗИ ПО ГУНДУ[1])

Обозначения, рассмотренные в предыдущем параграфе, не всегда бывают удобными, так как молекулярные моменты количества движения взаимодействуют или связываются друг с другом различными способами. Схемы или случаи связи были впервые систематически изложены Гундом, который описал пять идеальных случаев. Хотя на самом деле такие идеальные случаи и не реализуются в молекулах, однако они служат очень хорошей апроксимацией действительных состояний многих линейных молекул. (Для нелинейных молекул рассмотрение по Гунду не целесообразно.) Указанные случаи очень сильно зависят от относительной величины тех или иных связей или относительных величин энергий взаимодействия между векторами. Во всех известных случаях связь между ядерными спинами и другими векторами, обусловленная сверхтонкими взаимодействиями, бывает намного слабее других связей. Обычно необходимо выяснить относительные величины взаимодействия между любым из векторов **L**, **S**, **N**, **O** и вектором **A**, где **A** — некоторый вектор, направленный вдоль оси молекулы. Взаимодействия между двумя из указанных векторов обозначаются как **SA**, что в данном случае означает взаимодействие между электронным спином и вектором вдоль оси молекулы.

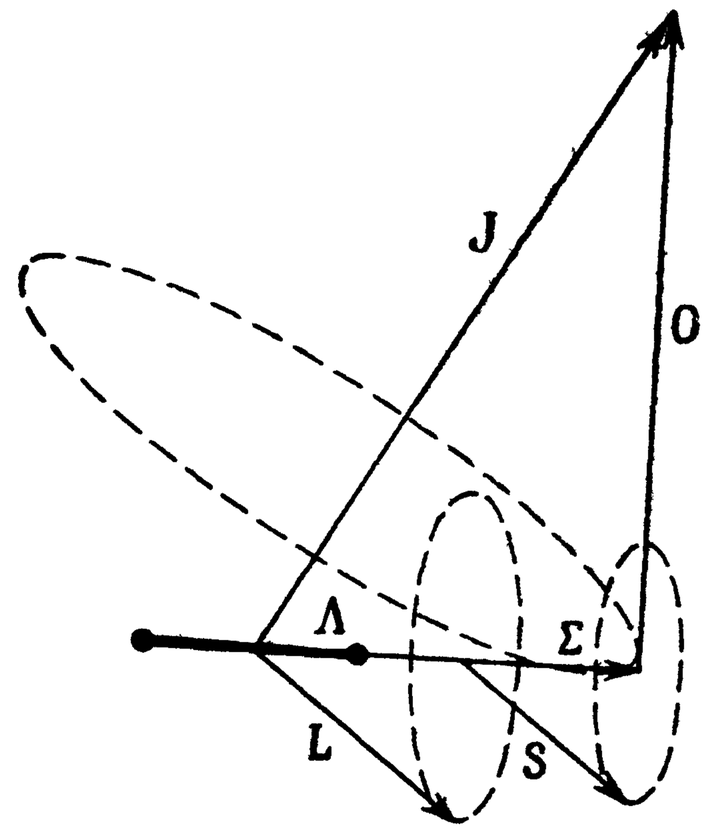
---

[1]) Более подробное изложение случаев связи по Гунду см. у Герцберга [500].

Случай (a). В случае связи *(a)*, по Гунду, наиболее сильными взаимодействиями являются взаимодействия между **A** и **L** и между **A** и **S**, т. е.

$$\mathbf{LA} \gg \mathbf{LS} \quad \text{или} \quad \mathbf{LA} \gg \mathbf{LO},$$
$$\mathbf{SA} \gg \mathbf{SN}.$$

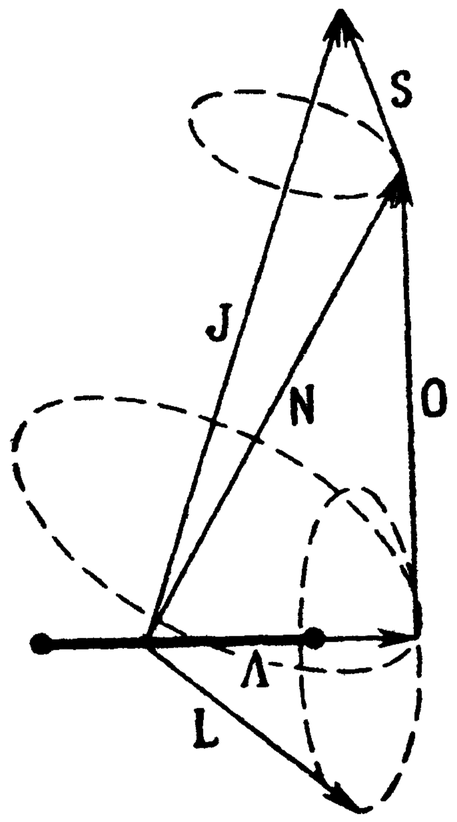
Векторная модель для этого случая приведена на фиг. 38. Вектор **L** сильно взаимодействует с аксиальным полем молекулы и, следовательно, прецессирует вокруг оси молекулы, так что его проекция Λ остается постоянной. Подобным образом прецессирует вектор **S**, у которого постоянна прекция Σ. Следовательно, суммарный момент относительно оси молекулы равен $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$. Сумма $\Lambda + \Sigma$ векторно складывается с моментом вращения молекулы как целого **O**, и их сумма образует полный момент количества движения **J** (за исключением ядерных спинов). Таким образом, вращательные моменты Ω и **O** прецессируют вокруг вектора **J**, который остается неподвижным в пространстве.



Ф и г. 38. Векторная диаграмма случая (*a*), по Гунду.

Моменты **L** и **S** прецессируют вокруг молекулярной оси, которая сама прецессирует, но с меньшей частотой, вокруг полного момента количества движения **J**. Эти прецессионные движения изображены пунктиром.

Таким образом, в случае *(a)* соотношение между **J** и Ω такое же, как между **J** и моментом K относительно оси симметрии в молекуле типа симметричного волчка. Величина Ω является целым числом, если молекула содержит четное число электронов, и полуцелым, если число электронов нечетно. Это объясняется тем, что Σ принимает только следующие значения S, $S-1$, ..., $-S$; сумма электронных спинов S также является полуцелым числом, если число электронов нечетно. Как и в случае молекулы типа симметричного волчка, полный момент J не может быть меньше его проекции на ось, в силу чего J принимает значения Ω, $\Omega+1$, $\Omega+2$, ...



Ф и г 39 Векторная диаграмма для случая (*b*) связи, по Гунду.

Прецессия молекулы, показанная самым большим эллипсом, происходит с меньшей частотой, чем прецессия **L** относительно оси, но с большей частотой, чем прецессии **S** и **N** вокруг **J**. Если $\Lambda=0$, то **N** совпадает с **O** и перпендикулярен оси молекулы.

Случай (b). В случае *(b)*, по Гунду, спин электрона связан с вектором $\mathbf{N} = \mathbf{\Lambda} + \mathbf{O}$ сильнее, чем с **A**. Однако вектор **L** еще достаточно сильно связан с **A**

$$\mathbf{LA} \gg \mathbf{LS} \quad \text{или} \quad \mathbf{LA} \gg \mathbf{LO},$$
$$\mathbf{SN} \gg \mathbf{SA}.$$

Соответствующая этому случаю векторная диаграмма изображена на фиг. 39. Вектор **L** быстро прецессирует вокруг оси молекулы. Векторы $\mathbf{\Lambda}$ и **O** складываются и дают в сумме полный орбитальный момент количества движения **N**. Векторы **N** и **S** складываются и образуют **J**, вокруг которого они прецессируют.

Обычно спин связан с осью посредством спин-орбитальной связи, т. е. спин скорее связан с $\mathbf{\Lambda}$, нежели с **A**. Следовательно, у молекул с $\Lambda=0$ связь между спином и **A** очень слаба, и этот случай является типичным случаем *(b)* связи, по Гунду. При $\Lambda=0$ орбитальный момент образуется только за счет вращения молекулы ($N \equiv 0$) и направлен перпендикулярно оси молекулы.

Существуют, однако, молекулы и с $\Lambda \neq 0$, но приближенно относящиеся к случаю *(b)*. Это обычно очень легкие молекулы (например, гидриды), которые быстро вращаются, в результате чего при больших значениях O возникает связь между **O** и **S**, которая сильнее взаимодействия **SA**. В таких случаях

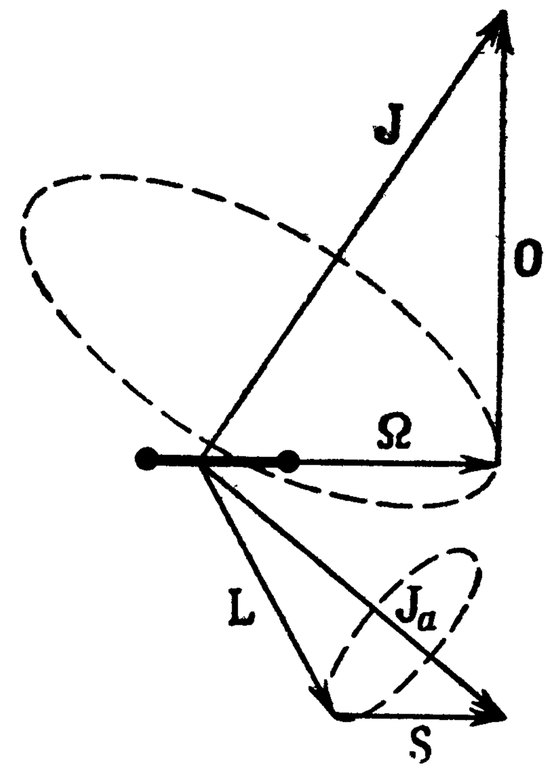
взаимодействие **SA** всегда слабое вследствие малости ядерного заряда (см. стр. 120), а также вследствие слабой спин-орбитальной связи. К молекулам такого типа относятся свободные радикалы OH в $^2\Pi$-состоянии.

Случаи *(a)* и *(b)* связи, по Гунду, являются основными и наиболее важными. Подробное описание следующих трех редко встречающихся случаев приведено у Мелликена [28, 32, 111] и Вайзеля [35].

Случай (c). В случае тяжелых ядер спин-орбитальное взаимодействие в атомах становится очень большим. Подобно этому в молекулах, содержащих тяжелые ядра, взаимодействие **LS** может быть больше взаимодействия между **L** и вектором вдоль оси молекулы **A**. Это и есть случай *(c)*, по Гунду, когда

$$\mathbf{LS} \gg \mathbf{LA}.$$

В этом случае Λ и S не являются хорошими квантовыми числами, однако **L** и **S** векторно складываются и образуют результирующий вектор $\mathbf{J}_a$, который в свою очередь связан с **A** и дает на ось молекулы проекцию Ω. Вектор $\boldsymbol{\Omega}$ складывается векторно с моментом вращения молекулы как целого **O**, образуя полный момент **J**. На фиг. 40 приведена векторная диаграмма для этого случая.



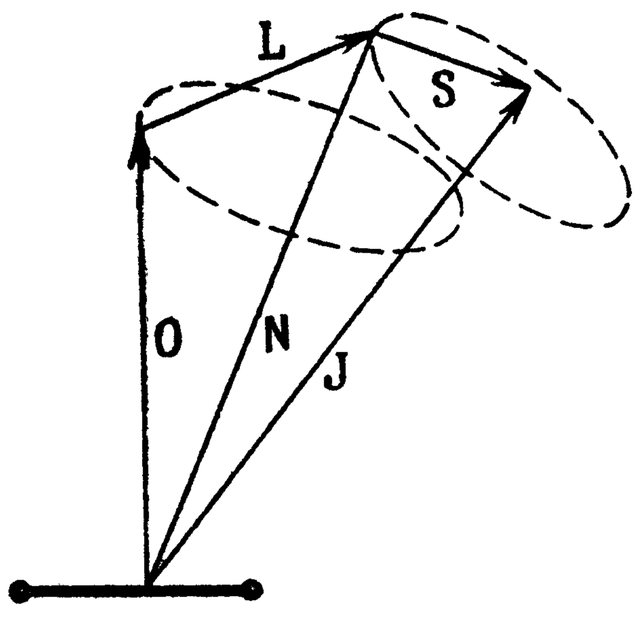
Фиг. 40. Векторная диаграмма случая (*c*) связи, по Гунду. Прецессия **L** и **S** относительно $\mathbf{J}_a$ происходит с большей частотой, чем прецессия $\mathbf{J}_a$ (не указанная на фигуре) вокруг оси молекулы.

Случай (d). Случай *(d)*, по Гунду, возникает, когда связь между **L** и моментом вращения **O** намного сильнее, чем между **L** и **A**, а именно

$$\mathbf{LO} \gg \mathbf{LA}.$$

Векторная диаграмма для этого случая дана на фиг. 41.

Случай (e). Можно себе представить и такой случай, когда **L** и **S** связаны сильно, а их сумма связана скорее с **O**, чем с **A**. Это и был бы случай *(e)*, по Гунду, который еще не наблюдался.



Фиг. 41. Векторная диаграмма случая (*d*) связи, по Гунду. Момент **L** связан с **O**, а не с *A*, **S** складывается с их суммой **N**, и они образуют **J**.

Рассмотренные выше случаи связей являются идеализациями, которым приблизительно соответствуют многие молекулы. Однако, когда спектры таких молекул исследуются точными радиоспектроскопическими методами, отклонения от этих идеализированных случаев становятся довольно заметными. Эти отклонения объясняются частичным нарушением связи двух векторов за счет воздействия третьего вектора. В некоторых случаях наблюдаются значительные отклонения для таких молекул, которые, находясь в низких вращательных состояниях, соответствуют одному случаю связи, а находясь в высоких вращательных состояниях — другому. Для промежуточных вращательных состояний такая молекула не соответствует ни одному из случаев связи по Гунду, а имеет так называемую промежуточную связь.

Из конкретных случаев разрыва связи наиболее интересны такие случаи, когда вращение молекулы как целого отрывает электронные моменты от вектора **A**, направленного вдоль оси молекулы (что особенно характерно для высоких вращательных состояний, когда вращение быстрое). В исключительных случаях быстрое вращение может почти полностью разор-

вать связь S с A, осуществив тем самым переход от случая Гунда *(a)* при низких вращательных состояниях к случаю *(b)* при высоких состояниях. Момент вращения молекулы как целого O взаимодействует также с орбитальным электронным вращательным моментом Λ и снимает вырождение, соответствующее двум различным возможным ориентациям Λ или Ω вдоль оси молекулы. Этот эффект называется Λ-удвоением и может рассматриваться как начинающийся вследствие вращения отрыв L от A, что в исключительных случаях может привести к случаю *(d)* связи, по Гунду.

Другим явлением, связанным с разрывом связи, является возникновение магнитного поля, создаваемого вращением молекулы как целого. Это вращение уменьшает связь L с A даже в Σ-состоянии и стремится ориентировать L по направлению момента количества движения вращения. В результате возникают поля, которые взаимодействуют с электронным спиновым моментом или (в тех случаях, когда может возникнуть сверхтонкая структура) с ядерными моментами.

§ 3. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ЭНЕРГИИ

Сначала мы рассмотрим вопрос о вращательных энергиях молекул, обладающих электронным моментом, в предположении, что в молекулах имеют место идеальные случаи связи по Гунду, а после этого исследуем дополнительные энергетические уровни, обусловленные нарушениями этих связей.

Случай (a). Вследствие того, что в случае *(a)*, по Гунду, величины J и Ω играют ту же роль, что и квантовые числа J и K, служащие для описания состояний молекулы типа симметричного волчка, энергетические уровни для случая *(a)* должны выражаться формулой, подобной (3.5),

$$W = B_v [J(J+1) - \Omega^2] + A\Omega^2, \tag{7.1}$$

где B_v выражено в энергетических единицах, а не в герцах. Однако в рассматриваемом случае «вращательная постоянная» A чрезвычайно велика; член $A\Omega^2$ отвечает электронной энергии. Поскольку любой переход, при котором изменяется энергия электронов, не будет попадать в сверхвысокочастотный диапазон и поскольку эту энергию обычно не причисляют к вращательной энергии, члены такого типа обычно опускают, так что для вращательной энергии получается выражение

$$W(J) = B_v [J(J+1) - \Omega^2]. \tag{7.2}$$

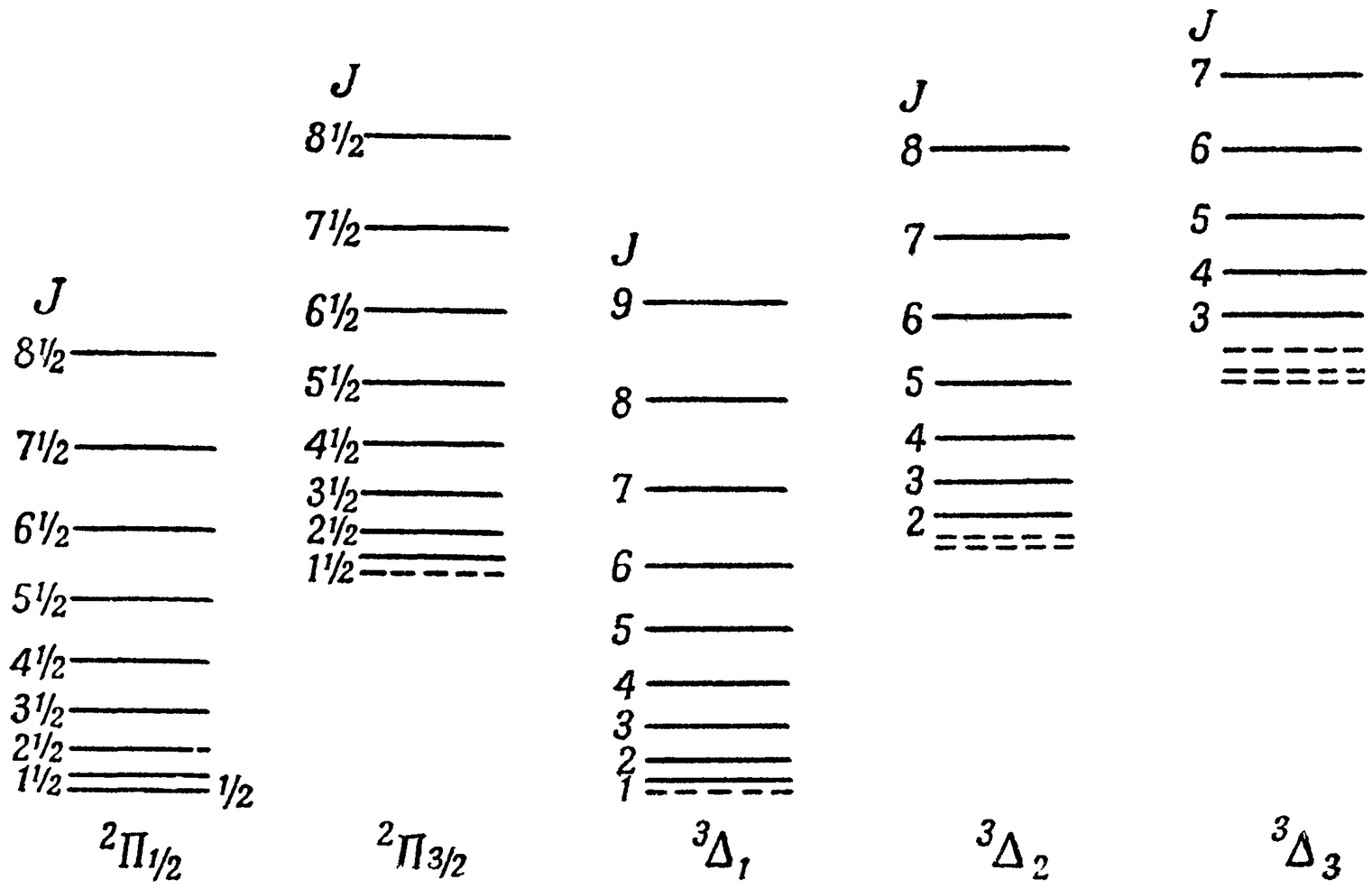
Так как изменение Ω почти всегда приводит к частотам более высоким, чем те, которые попадают в сверхвысокочастотный диапазон, то величина $B_v\Omega^2$ должна оставаться неизменной и поэтому может быть опущена при рассмотрении. Следовательно, в радиоспектроскопии можно пользоваться еще более простой формулой

$$W(J) = B_v J(J+1). \tag{7.3}$$

Вращательные уровни энергии $^2\Pi$- и $^3\Delta$-состояний для случая (a) изображены на фиг. 42. За исключением отсутствия уровней для величин J, меньших Ω, и добавленной энергии $B_v\Omega^2$, которая не зависит от J, энергетические уровни очень похожи на уровни обычной молекулы в $^1\Sigma$-состоянии. Вместе с тем, J теперь может принимать и полуцелые значения, ибо $J = \Omega, \Omega+1, \Omega+2, \ldots$ Эти уровни также свидетельствуют о дополнительном расщеплении (Λ-удвоении), которое более полно будет рассмотрено в дальнейшем.

Случай (b). Если пренебречь электронным спином, то вращательную энергию молекулы в случае (b) можно представить в том же виде, что и (7.3), т. е. $W_R = B_v N(N+1)$, или $B_v J(J+1)$, так как $J \equiv N$.

Простейшим примером случая (*b*) является молекула в $^2\Sigma$-состоянии, имеющая электронный спин, равный $^1/_2$. Магнитный момент, связанный



Фиг. 42. Низшие вращательные уровни энергии в случае (*a*), по Гунду, молекул, находящихся в $^2\Pi$- и $^3\Delta$-состояниях.

Λ-удвоение настолько мало, что не показано. Уровни, указанные пунктиром, не могут иметь места, так как J должно быть больше или равно Ω.

с этим спином, взаимодействует с магнитным полем, создаваемым вращением молекулы, давая в результате энергию взаимодействия, пропорциональную косинусу угла между S и N, т. е.

$$W_M = \gamma \mathrm{S}\cdot\mathrm{N}. \tag{7.4}$$

Из векторной модели следует, что

$$\mathrm{S}\cdot\mathrm{N} = \frac{J(J+1)-S(S+1)-N(N+1)}{2}.$$

Следовательно, при $J = N + {}^1/_2$

$$W_M = \frac{\gamma}{2} N,$$

а при $J = N - {}^1/_2$

$$W_M = -\frac{\gamma}{2}(N+1).$$

Таким образом, полная вращательная энергия, включая электронное спиновое взаимодействие, равна (Мелликен [28])

$$\begin{aligned} W &= B_v N(N+1) + \frac{\gamma}{2} N, && \text{если} \quad J = N + \frac{1}{2}, \\ W &= B_v N(N+1) - \frac{\gamma}{2}(N+1), && \text{если} \quad J = N - \frac{1}{2}. \end{aligned} \tag{7.5}$$

В этих выражениях пренебрегается малыми членами центробежного возмущения вида $D_v N^2 (N+1)^2$, которые в некоторых случаях существенны.

Постоянная γ служит мерой напряженности магнитного поля, создаваемого молекулярным вращением. Видимо, это поле отчасти обусловлено простым вращением зарядов, распределенных в молекуле, однако наибольший вклад вызван разрывом связи L с A (Ван-Флек [22]). Такой разрыв связи L (обсуждаемый также в гл. 1 и 8) приводит к тому, что момент количества движения связан не с вращением молекулы как целого, а с электронным орбитальным движением. Таким образом, благодаря враще-

нию молекулы электроны частично возбуждаются до состояния с орбитальным моментом, направленным вдоль N, и, следовательно, создают в этом направлении магнитное поле, которое взаимодействует с магнитными моментами электронов. Вероятность возбуждения, а следовательно, и величина постоянной γ зависят от того, насколько близко возбужденное Π-состояние отстоит от основного Σ-состояния. Во всех случаях вероятность возбуждения довольно мала, так что электронное состояние может по существу рассматриваться как $^2\Sigma$-состояние.

В случае (b) у молекул с величиной S, большей $^1/_2$, т. е. в $^3\Sigma$- или $^4\Sigma$-состояниях, возникают взаимодействия других типов. В $^3\Sigma$-состоянии имеются два электрона, спины которых параллельны, а магнитные моменты взаимодействуют между собой. Это спин-спиновое взаимодействие меняется как $\cos^2\theta$, где θ — угол между направлением двух параллельных спинов и соединяющей электроны линией, который после усреднения эквивалентен углу между S и осью молекулы (Крамерс [20]). Кроме того, магнитные моменты электронов вызывают магнитную поляризацию молекулы. Электронные поля частично возбуждают молекулу, переводя ее в Π-состояние, а поле молекулы в этом возбужденном состоянии в свою очередь опять взаимодействует с электронными моментами. Хебб [81] показал, что энергия магнитной поляризации также меняется как $\cos^2\theta$; ее трудно отличить от энергии спин-спинового взаимодействия. Последнее взаимодействие также обусловлено ослаблением связи **L** с **A** благодаря взаимодействию типа **SL**, и оно может быть очень большим, если имеется низко лежащее и легко возбудимое Π-состояние. Описанное взаимодействие не может иметь места при $S = {}^1/_2$ по той же причине, по которой отсутствует ядерное квадрупольное взаимодействие, когда спин ядра равен $^1/_2$; подобно ядерному квадрупольному взаимодействию оно меняется как $\cos^2\theta$. В силу формального сходства такое взаимодействие иногда называют псевдоквадрупольным.

В первом приближении энергии молекулы в $^3\Sigma$-состоянии описываются выражениями

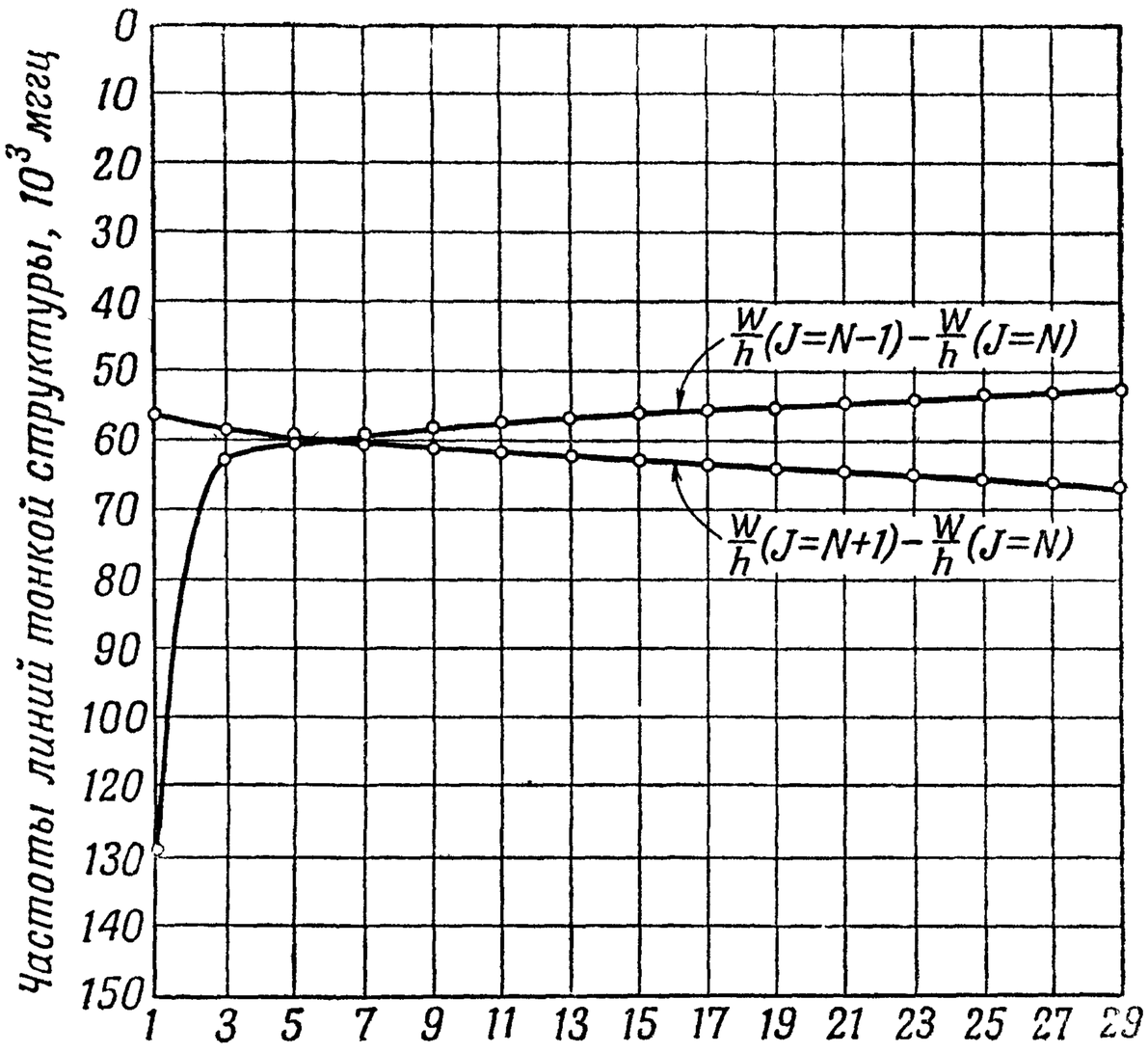
$$W(J = N+1) = B_v N(N+1) - \frac{2\lambda(N+1)}{2N+3} + \gamma(N+1),$$

$$W(J = N) = B_v N(N+1), \qquad (7.6)$$

$$W(J = N-1) = B_v N(N+1) - \frac{2\lambda N}{2N-1} - \gamma N,$$

где γ — постоянная, характеризующая величину магнитного взаимодействия типа, описанного выше для $^2\Sigma$-состояния; λ — постоянная, характеризующая магнитное спин-спиновое взаимодействие и поляризацию. Член, содержащий λ, представляет «псевдоквадрупольные» взаимодействия и, за исключением самой постоянной λ, может быть получен из выражения (5.45) в первом приближении теории возмущений. Чтобы использовать (5.45), надо заменить J на N, I на S и F на J. Как и следовало ожидать, энергия мало зависит от N, а при больших N она имеет одинаковые значения для $J = N+1$ и $J = N-1$, поскольку оба эти состояния имеют одинаковое значение $\cos^2\theta$ при переходе к классическому случаю (когда N становится очень большим). Взаимодействие, выражаемое членом, содержащим λ, обычно настолько велико, что приближенная формула (7.6) становится очень неточной и мало пригодной для интерпретации сверхвысокочастотных спектров. Это взаимодействие возмущает колебательное движение так же, как это происходит при большой величине ядерной квадрупольной связи (см. гл. 6). Энергия данного состояния уже не может точно определяться только вращательным моментом N, а содержит малые примеси состояний $N+2$ и $N-2$. В случае молекулы O_2, для которой

основным состоянием является $^3\Sigma$-состояние, постоянная λ составляет приблизительно 60 000 *мгц*, в то время как $B \approx 40\,000$ *мгц*, так что псевдоквадрупольное взаимодействие является большим возмущением вращательных уровней энергии. Для получения точных значений энергий необходимо решить секулярное уравнение; впервые это проделал Шлэпп [93]. Более



Фиг 43. Расщепление спиновых триплетов в основном $^3\Sigma_g^-$-состоянии молекулы O_2 (Артман [996]).

точная форма уравнений Шлэппа была позднее получена Миллером и Таунсом [935], которая привела к следующим значениям энергий:

$$W(J=N-1)=B_vN(N+1)-B_v(2N-1)-\lambda-\frac{\gamma}{2}+$$
$$+\left[\lambda^2-2\lambda\left(B_v-\frac{\gamma}{2}\right)+(2N-1)^2\left(B_v-\frac{\gamma}{2}\right)^2\right]^{1/2},$$
$$W(J=N)=B_vN(N+1), \qquad (7.7)$$
$$W(J=N+1)=B_vN(N+1)+B_v(2N+3)-\lambda-\frac{\gamma}{2}-$$
$$-\left[\lambda^2-2\lambda\left(B_v-\frac{\gamma}{2}\right)+(2N+3)^2\left(B_v-\frac{\gamma}{2}\right)^2\right]^{1/2}.$$

Во всех этих выражениях постоянные члены $2\lambda-\gamma$ опущены, так как они не влияют на частоты переходов. Величины расщеплений сверхтонкой структуры

$$W(J=N)-W(J=N+1)$$

и

$$W(J=N)-W(J=N-1)$$

для молекулы O_2 представлены графиками на фиг. 43.

Молекула O_2 не имеет электрического дипольного момента, но, поскольку она находится в $^3\Sigma$-состоянии, она обладает магнитным дипольным моментом, который делает возможными переходы между вращательными уровнями и компонентами их сверхтонкой структуры. Так как у O_2 величина B_v равна 43 100 *мгц*, а вращательные переходы подчиняются правилу отбора $\Delta N = \pm 2$ [1125], то этим переходам соответствуют частоты, лежащие выше границы сверхвысокочастотного диапазона, доступного

современной экспериментальной технике. Однако переходы между компонентами сверхтонкой структуры, соответствующие длинам волн около 5 *мм*, были детально изучены. Матричные элементы этих переходов имеют вид (Кондон и Шортли [64])

$$|\mu_{J=N+1\leftarrow N}|^2 = 4\mu_0^2 \frac{N(2N+3)}{(2N+1)(N+1)},$$
$$|\mu_{J=N-1\leftarrow N}|^2 = 4\mu_0^2 \frac{(N+1)(2N-1)}{(2N+1)N}. \qquad (7.8)$$

Несмотря на то, что магнетон Бора μ_0 довольно мал ($0{,}9\cdot10^{-20}$ CGSE по сравнению с величиной 10^{-18} CGSE для типичного электрического дипольного момента), некоторые из этих переходов имеют интенсивности, достигающие 10^{-5} *см*$^{-1}$. Последнее обусловлено тем, что в каждом состоянии с малым значением N находится сравнительно большое число молекул O_2.

У молекулы $O^{16}O^{16}$ было измерено приблизительно 25 линий (Баркхалтер, Андерсон, Смит и Горди [469], Андерсон, Джонсон и Горди [586], Гокхоул и Стрендберг [615], Мицушима и Хилл [1092]), частоты которых удовлетворительно объяснены соотношениями (7.7). Было найдено, что $B_0 = 43101$ *мгц*, $\lambda = 59501$ *мгц* и $\mu = 252{,}7$ *мгц*. Однако, чтобы линии точно описывались соотношениями (7.7), необходимо заменить B_v на

$$B_{\text{эфф.}} = B_0 - N(N+1)D_v. \qquad (7.9)$$

Так как N изменяется от 1 приблизительно до 25, а $D_v = 4B^3/\omega_e^2$, то величина $N(N+1)D_v$ в выражении (7.9) доходит до $0{,}0025B_v$. Кроме того, центробежное растяжение молекулы проявляется в том, что при больших N несколько изменяется величина λ. Экспериментальные данные могут быть удовлетворительно описаны следующим выражением:

$$\lambda = 59501{,}6 + 0{,}0575\,N(N+1)\ \textit{мгц}.$$

Спектры других изотопических замещений молекулы O_2 могут быть предсказаны на основании найденных для молекулы $O^{16}O^{16}$ значений B_v, λ и γ, ибо B_v и γ обратно пропорциональны приведенной массе, а величину λ приближенно можно считать не зависящей от массы изотопов. Было найдено, что частоты молекул $O^{16}O^{18}$ и $O^{18}O^{18}$ находятся в довольно хорошем согласии с предсказанными Миллером и Таунсом [935].

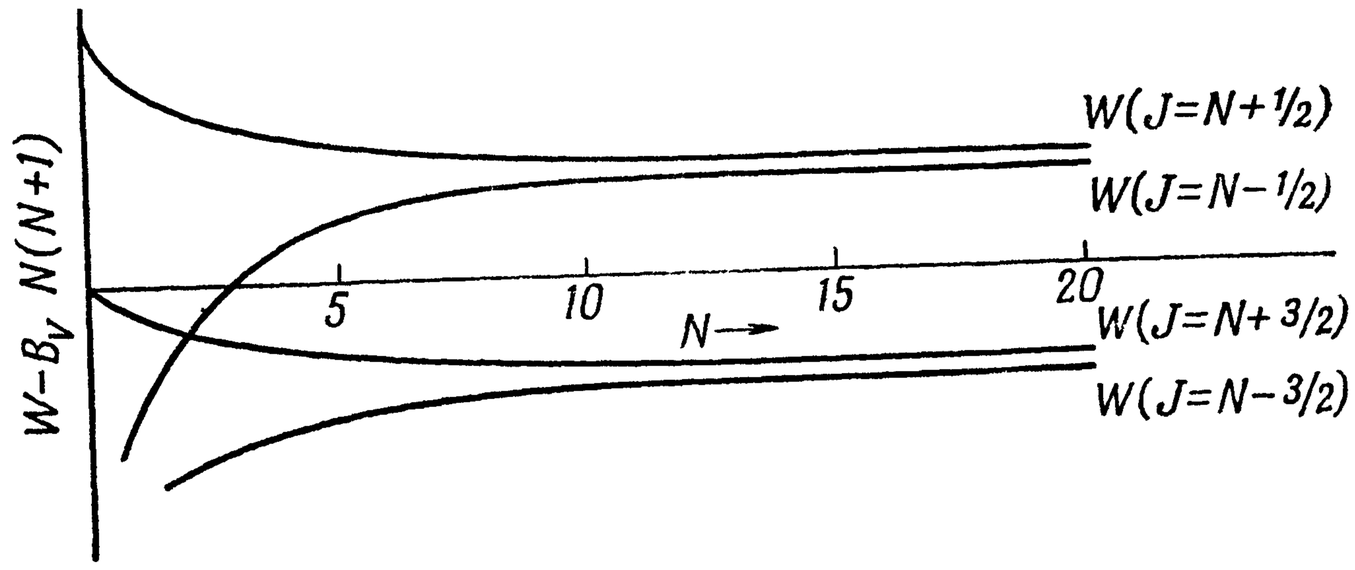
Псевдоквадрупольное взаимодействие проявляется также и в $^4\Sigma$-состоянии — другом примере связи типа (b), по Гунду. Поскольку квадруплетное состояние имеет спин $S = {}^3/_2$, то J может принимать значения $N + {}^3/_2$, $N + {}^1/_2$, $N - {}^1/_2$, $N - {}^3/_2$. Хорошая апроксимация вращательных энергетических уровней была получена Будó [86]:

$$\left.\begin{aligned}
W\left(J = N - \frac{3}{2}\right) &= B_v N(N+1) - B_v(2N-1) + \\
&+ B_v\left[4\left(N - \frac{1}{2}\right)^2 - 6\lambda(N+1) + 9\lambda^2\right]^{1/2} - 3\,\frac{\gamma}{2}(N+1), \\
W\left(J = N - \frac{1}{2}\right) &= B_v N(N+1) - B_v(2N-1) + \\
&+ B_v\left[4\left(N - \frac{1}{2}\right)^2 + 6\lambda(N-2) + 9\lambda^2\right]^{1/2} - \frac{\gamma}{2}(N+4), \\
W\left(J = N + \frac{1}{2}\right) &= B_v N(N+1) + B_v(2N+3) - \\
&- B_v\left[4\left(N + \frac{3}{2}\right)^2 - 6\lambda(N+3) + 9\lambda^2\right]^{1/2} + \frac{\gamma}{2}(N-3), \\
W\left(J = N + \frac{3}{2}\right) &= B_v N(N+1) + B_v(2N+3) - \\
&- B_v\left[4\left(N + \frac{3}{2}\right)^2 + 6\lambda N + 9\lambda^2\right]^{1/2} + 3\,\frac{\gamma}{2}N,
\end{aligned}\right\} \qquad (7.10)$$

где λ и γ — постоянные связей, подобные тем, которые входят в выражения (7.6).

Зависимость энергии сверхтонкого расщепления уровней $^4\Sigma$-состояния от N изображена на фиг. 44.

При больших N собственные значения энергии для $J = N \pm {}^3/_2$ стремятся к одному и тому же пределу с точностью до членов порядка γ. Собственные значения энергии для $J = N \pm {}^1/_2$ также стремятся к одному пределу.



Фиг. 44. Зависимость энергии сверхтонкого расщепления $^4\Sigma$-состояния от N (Будо́ [86]).

Случай (c). Вращательные энергии молекул со связью моментов типа (*c*), по Гунду, идентичны вращательным энергиям в случае (*a*) и, следовательно, характеризуются формулами (7.2) или (7.3).

Случай (d). Вращательные энергии в случае (*d*) в первом приближении описываются выражением

$$W(O) = B_v O(O+1). \tag{7.11}$$

Каждый вращательный уровень расщепляется на несколько компонент вследствие взаимодействия типа **LO** или еще меньшего взаимодействия типа **SK**.

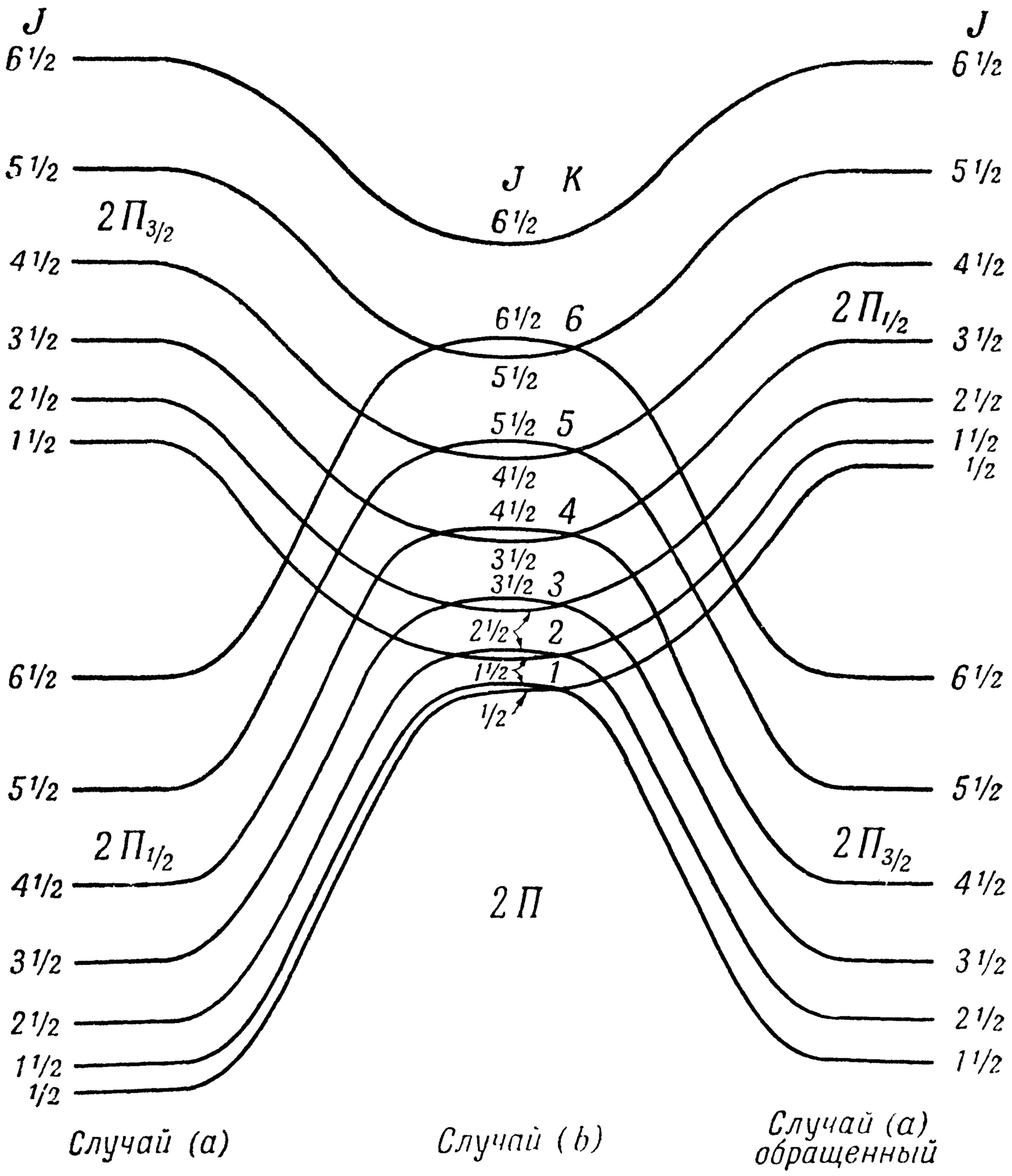
§ 4. РАЗРЫВ СПИНОВОЙ СВЯЗИ

Общий случай промежуточной связи — это переход от случая (*a*) к случаю (*b*). В нижних вращательных состояниях S связано с **Λ** или, как в случае (*a*), с **A**. Однако когда вращательные частоты становятся бо́льшими, чем частота прецессии S вокруг **Λ**, то S отрывается от **A** и связывается с полным орбитальным моментом N, как в случае (*в*). В промежуточных условиях, когда S не связано ни с **Λ**, ни с N, уровни энергии могут быть получены путем решения секулярного уравнения. Для $^2\Pi$-состояния с промежуточной связью Хилл и Ван-Флек получили [15]

$$\begin{aligned} W_1 &= B_v\left[\left(J+\tfrac{1}{2}\right)^2-\Lambda^2\right]-\left[\left(J+\tfrac{1}{2}\right)^2\left(B_v-\tfrac{\gamma}{2}\right)^2+\right.\\ &\qquad \left.+\Lambda^2(A-\gamma)\left(\tfrac{A+\gamma}{4}-B\right)\right]^{1/2}-\tfrac{\gamma}{2}-D_v J^4,\\ W_2 &= B_v\left[\left(J+\tfrac{1}{2}\right)^2-\Lambda^2\right]+\left[\left(J+\tfrac{1}{2}\right)^2\left(B_v-\tfrac{\gamma}{2}\right)^2+\right.\\ &\qquad \left.+\Lambda^2(A-\gamma)\left(\tfrac{A+\gamma}{4}-B\right)\right]^{1/2}-\tfrac{\gamma}{2}-D_v(J+1)^4, \end{aligned} \tag{7.12}$$

где B_v — обычная вращательная постоянная A — постоянная взаимодействия между S и Λ (энергия равна $A\mathbf{S}\cdot\mathbf{\Lambda}$) γ — та же постоянная взаимодействия между S и вращением молекулы, что входит в формулы (7.4) и (7.5). Энергии W_1 относятся к состояниям $J = N + {}^1/_2$, когда J очень велико; W_2 относится к состояниям $J = N - {}^1/_2$. Члены, соответствующие

центробежному возмущению $D_v J^4$ и $D_v (J+1)^4$, точны только в некотором приближении (Алми и Хорсфолл [85]), но в большинстве случаев они настолько малы, что дают достаточную точность. Выражения (7.12) имеют несколько более сложный вид, чем обычно, благодаря тому, что в них включены члены с γ. Величина γ всегда много меньше A, и при приближенных вычислениях члены с γ могут быть опущены. При больших J,



Фиг. 45. Переход $^2\Pi$-состояний от случая связи (a) к случаю связи (b).

Слева изображен идеальный случай (b), когда постоянная A взаимодействия $\mathbf{AL}\cdot\mathbf{S}$ положительна. Справа постоянная A отрицательна.

когда переход от случая (a) к случаю (b) полностью произошел, выражения (7.12) сводятся к формулам вида (7.5). Отметим, что энергии молекулы приближенно соответствуют случаю (b) не только, когда вращательная частота $2B_v J$ намного меньше, чем частота прецессии $|A\Lambda|$, но и тогда, когда $(A+\ )/4$ близко по величине к B_v, что является довольно неожиданным.

При малых нарушениях спиновой связи ($2BJ \ll |A\Lambda|$) выражения (7.12) принимают следующий вид (если опустить члены, не зависящие от J):

$$W_1 = B_v\left(1 - \frac{B_v}{A\Lambda}\right) J(J+1) - D_v J^4,$$
$$W_2 = B_v\left(1 + \frac{B_v}{A\Lambda}\right) J(J+1) - D_v (J+1)^4. \qquad (7.13)$$

Соотношения между энергетическими уровнями в случае (*a*) и в случае (*b*), а также в промежуточных случаях показаны на фиг. 45. Так как для легких молекул характерны большая вращательная постоянная B и малая постоянная сверхтонкой структуры A, то эти молекулы даже при достаточно низких значениях J в основном соответствуют случаю (*b*). Свободный радикал OH и другие гидриды представляют крайние случаи этого типа. Более тяжелые молекулы приближаются к случаю (*a*) для всех вращательных состояний, представляющих интерес в радиоспектроскопии.

Аналогичные формулы были получены для триплетных состояний ($S=1$) (Будó [63,77], Гильберт [80])

$$W_1 = B_v[J(J+1) - \sqrt{Z_1} - 2Z_1] - D_v\left(J-\frac{1}{2}\right)^4,$$
$$W_2 = B_v[J(J+1] + 4Z_2] - D_v\left(J+\frac{1}{2}\right)^4, \qquad (7.14)$$
$$W_3 = B_v[J(J+1) + \sqrt{Z_1} - 2Z_2] - D_v\left(J+\frac{3}{2}\right)^4,$$

где

$$Z_1 = \frac{\Lambda^2 A}{B_v(A/B_v - 4)} + \frac{4}{3} + 4J(J+1),$$
$$Z_2 = \frac{1}{3Z_1}\left[\frac{\Lambda^2 A}{B_v(A/B_v - 1)} - \frac{4}{9} - 2J(J+1)\right].$$

В этих выражениях опущен член, зависящий от γ; W_1 — энергия состояния, которое при больших J имеет $J = N+1$; W_2 — энергия состояния с $J=N$, а W_3 — энергия состояния с $J=N-1$.

При малых нарушениях спиновой связи ($2B_vJ \ll |A\Lambda|$) выражения (7.14) переходят в следующие (если опустить члены, не зависящие от J):

$$W_1 = B_v\left(1-\frac{2B_v}{A\Lambda}\right)J(J+1) - D_v\left(J-\frac{1}{2}\right)^4,$$
$$W_2 = B_vJ(J+1) - D_v\left(J+\frac{1}{2}\right)^4, \qquad (7.15)$$
$$W_3 = B_v\left(1+\frac{2B_v}{A\Lambda}\right)J(J+1) - D_v\left(J+\frac{3}{2}\right)^4.$$

Известны также формулы, подобные (7.14), для квадруплетных состояний ($S = {}^3/_2$) (Брант [76], Будó [86], Невин [91, 96]).

§ 5. Λ-УДВОЕНИЕ

Λ-удвоение вызвано взаимодействием между вращательными и электронными движениями в молекуле. Это явление можно рассматривать как начинающийся разрыв связи L с осью, который в пределе мог бы привести к случаю связи (*d*), по Гунду. Вообще говоря, Λ-удвоение полностью аналогично *l*-удвоению, описанному в гл. 2. Как и в случае *l*-удвоения, два возмущенных состояния соответствуют не просто проекциям $+\Lambda$ и $-\Lambda$ момента L на ось молекулы, а линейным комбинациям двух волновых функций, соответствующих положительному и отрицательному значениям Λ. Энергии Λ-расщепления обычно меньше энергий вращательных переходов или расстояния между уровнями сверхтонкой структуры, и поэтому обычными спектроскопическими методами они не могли быть измерены с высокой точностью. Однако это можно сделать с помощью радиоспектроскопических методов и выявить интересные свойства, характерные для сверхвысокочастотных спектров парамагнитных молекул.

Простейшим случаем Λ-удвоения является расщепление синглетного состояния, когда электронный спин равен нулю. Напомним, что при *l*-удвоении расщепление было пропорционально $B(B/\omega_e)^l$, где B/ω_e — отно-

шение вращательной энергии к колебательной. Подобно этому при Λ-удвоении, когда момент количества движения относительно оси создается не за счет колебаний, а за счет движения электронов, расщепление пропорционально $B(B/\nu_e)^{\Lambda}$, где ν_e — энергия, необходимая для перевода электрона из основного состояния в одно из ближайших возбужденных состояний. Поскольку отношение B/ν_e, вообще говоря, невелико (порядка 1/1000), Λ-удвоение в синглетном состоянии при Λ, большем единицы, почти всегда пренебрежимо мало даже в радиоспектроскопии. При $\Lambda=1$ величина расщепления двукратно вырожденных уровн й дается формулой

$$W = q_{\Lambda} J(J+1). \tag{7.16}$$

Вычисление величины q_{Λ} в общем виде оказывается весьма сложным. Однако, если предположить, что электрон, обладающий орбитальным моментом количества движения, прецессирует таким образом, что проекция его момента l на ось молекулы равна 1, и если предположить, что проекции этого же момента 0 и 2 могут иметь только ближайшие возбужденные Σ- и Δ-состояния соответственно, то для q_{Λ} получается простое выражение (Ван-Флек [22], Мелликен и Кристи [33]). Эти условия соответствуют так называемой «чистой прецессии»:

$$q_{\Lambda} = 2B_v^2 \frac{l(l+1)}{h\nu_e\,[1\Sigma]}, \tag{7.17}$$

где $h\nu_e\,[\Pi\Sigma]$ — разность энергий электронных Π- и Σ-уровней. В более сложных случаях выражение (7.17) позволяет по крайней мере оценить величину q_{Λ}.

Если спин электрона не равен нулю, то для случая связи (a), по Гунду, выражение для величины Λ-расщепления может быть преобразовано. Однако в случае (b) S не оказывает влияния на взаимодействие между N и Λ и можно пользоваться формулой (7.16), заменив в ней J на N,

$$W = q_{\Lambda} N(N+1). \tag{7.18}$$

Величины Λ-расщепления в идеальных случаях связи (a) и (b) даны в табл. 31. Величины входящих в таблицу постоянных можно оценить,

Таблица 31

Величины Λ-расщепления (Ван-Флек [22])

Состояние	Случай связи		W
$^1\Pi$			$q_{\Lambda}J(J+1)$
$^2\Pi$	Типа (b)		$q_{\Lambda}N(N+1)$
$^2\Pi$	Типа (a)		
		$\Omega=\frac{1}{2}$	$a\left(J+\frac{1}{2}\right)$
		$\Omega=\frac{3}{2}$	$b\left(J^2-\frac{1}{4}\right)\left(J+\frac{3}{2}\right)$
$^3\Pi$	Типа (b)		$q_{\Lambda}N(N+1)$
$^3\Pi$	Типа (a)		
		$\Omega=0$	f
		$\Omega=1$	$q_{\Lambda}J(J+1)$
		$\Omega=2$	$\backsim 0$
$^1\Delta$			$dJ(J^2-1)(J+2)$

исходя из предположения чистой прецессии

$$q_\Lambda = \frac{4B_v^2}{h\nu_e}, \quad b = \frac{8B_v^3}{Ah\nu_e}, \quad d = \frac{48B^4}{(h\nu_e)^3},$$
$$a = \frac{4AB_v}{h\nu_e}, \quad f = \frac{2A^2}{h\nu_e},$$

где $h\nu_e$ — разность энергий первого возбужденного и основного уровней.

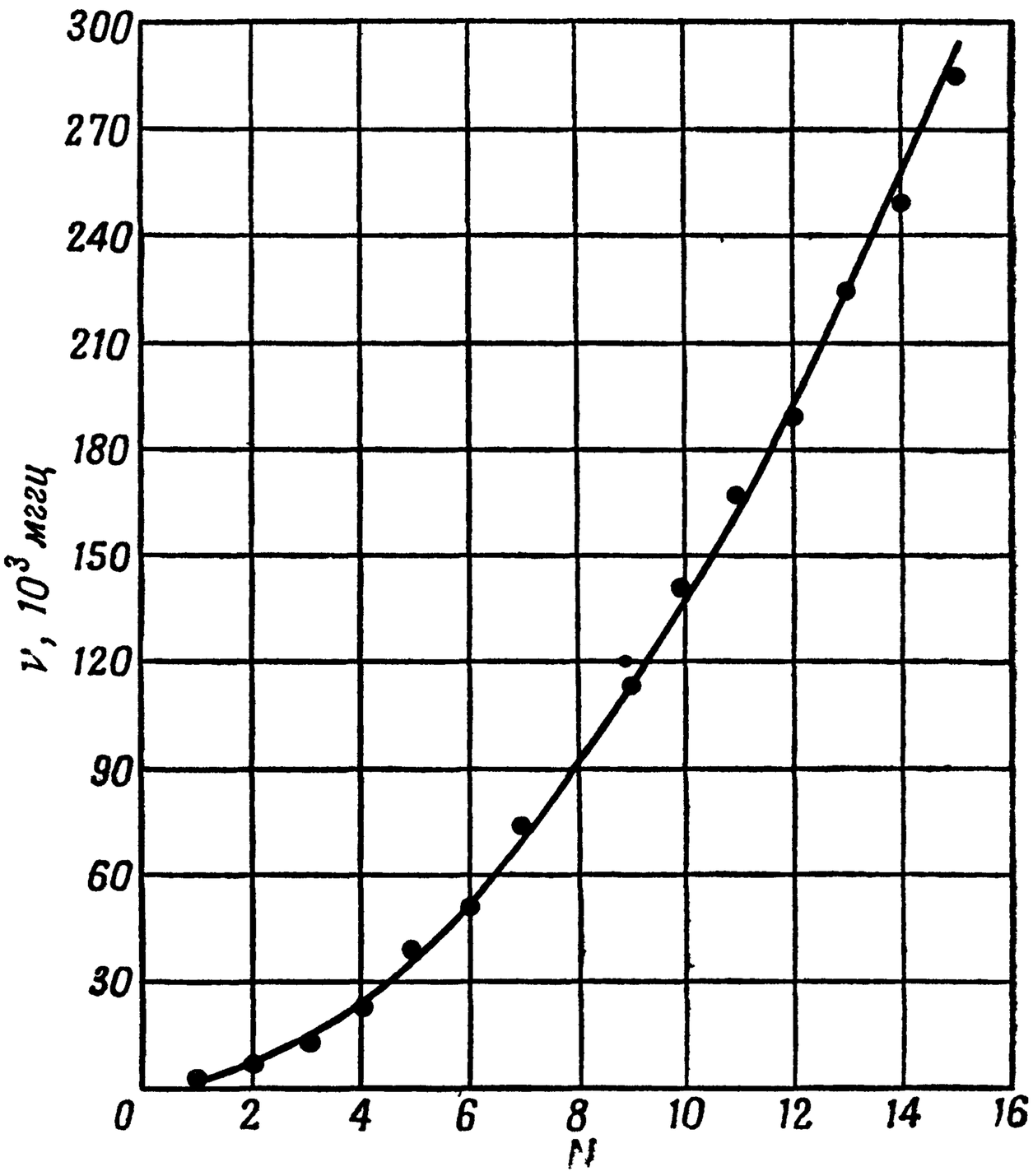
Для промежуточных случаев $^2\Pi$-состояний величина Λ-расщепления была найдена Ван-Флеком [22]

$$W = \frac{q_\Lambda}{2}\left(J+\frac{1}{2}\right)\left[\left(2+\frac{A'}{B'}\right)\left(1+\frac{2-A/B}{X}\right)+\frac{4\,(J+{}^3/_2)\,(J-{}^1/_2)}{X}\right], \quad (7.19)$$

где

$$X = \pm\left[\frac{A}{B}\left(\frac{A}{B}-4\right)+4\left(J+\frac{1}{2}\right)^2\right]^{1/2},$$

а A'/B' — величина, которая для $^2\Pi$-состояния молекулы приближенно равна A/B, но которая на самом деле зависит от матричных элементов A и B, соответствующих переходу между рассматриваемым и другими электронными состояниями. Если постоянная взаимодействия A положительна (регулярная тонкая структура), то положительный знак X приводит к $^2\Pi_{3/2}$-состоянию, а отрицательный знак X — к $^2\Pi_{1/2}$-состоянию. Если же A отрицательно (обращенная тонкая структура), то отрицательные X дают $^2\Pi_{3/2}$-состояние, а положительные X — $^2\Pi_{1/2}$-состояние.



Фиг. 46. Теоретическое и экспериментальное Λ-удвоение в радикале OH.

Матричные элементы переходов между компонентами Λ-дублета аналогичны матричным элементам переходов между l-дублетами, и, следовательно, в случае (b), согласно (2.16), они равны

$$|\mu_{ij}|^2 = \frac{\mu^2\Lambda^2}{(J+1)\,(2J+1)}, \quad (7.20)$$

где μ – проекция дипольного момента на ось молекулы. Для случая (a) в формуле (7.20) надо заменить Λ на Ω. Хотя многие двухатомные гидриды обладают вращательными частотами, которые значительно выше обычных частот сантиметрового и миллиметрового диапазонов, однако переходы между компонентами Λ-дублетов этих гидридов могут лежать в сверхвысокочастотном диапазоне. Сверхвысокочастотные переходы между Λ-дублетами различных вращательных состояний свободного радикала OH наблюдались и были изучены Сандерсом, Шавловым, Дусманисом и Таунсом [962, 1152].

Исследования ультрафиолетового спектра OH показывают, что вращательные энергетические уровни этой молекулы могут быть описаны с помощью формулы (7.12), в которой $\gamma \approx 0$, $B_0 = 555\,040$ *мгц* и $A = -7{,}547B_0$ для

основного колебательного состояния. Следовательно, при относительно малых величинах J вращательная частота $2JB_0$ становится сравнимой с частотой переходов между уровнями тонкой структуры, благодаря чему и возникает промежуточный случай связи. При больших J молекула соответствует случаю связи (b), по Гунду.

Как видно из фиг. 46, Λ-удвоение, измеренное по ультрафиолетовым спектрам OH, можно довольно хорошо описать формулой (7.18) при $q_\Lambda = 1060$ *мгц* для основного состояния и для значений N вплоть до 15. Для больших N Λ-удвоение несколько лучше соответствует значению $q_\Lambda = 925$ *мгц*. Это уменьшение q_Λ обусловлено, вероятно, центробежными эффектами. Из фиг. 46 вытекает, что, за исключением малых N, Λ-расщепление пропорционально N^2, как указано в табл. 31 для случая (b) $^2\Pi$-состояния.

Переходы между компонентами Λ-дублетов молекулы OH, попадающие в сверхвысокочастотный диапазон при малых и средних значениях N, были исследованы в работах [962, 1152] методами радиоспектроскопии для $N = 2$, 3, 4 и 5. Измеренные частоты согласуются с формулой (7.19) с точностью до ~ 40 *мгц*, если положить $q_\Lambda = 1159$ и $A'/B' = -6{,}073$. Отметим, что отношение A'/B' отличается от A/B, которое равно $-7{,}547$.

При вычислении q_Λ и A'/B' была учтена небольшая поправка, вызванная изменением величин B и q_Λ при увеличении J благодаря центробежному растяжению. Кроме того, возможно, что в формулу (719) следует внести дополнительные поправки порядка B^3/ν_e^2 (т. е. около 1/1000), равные по величине измеренному расщеплению. Эти поправки объясняют, вероятно, расхождения между (7.19) и экспериментальными результатами для молекул OH и OD, приведенными в табл. 32.

Таблица 32

Теоретические и экспериментальные значения величины Λ-расщепления в молекуле $O^{16}D$ (Сандерс, Дусманис, Таунс [1152]) [1]

Состояние	N	J	$W_{эксп.}$, *мгц*	$W_{теор.}$, *мгц*
$^2\Pi_{1/2}$	3	$2\frac{1}{2}$	8 120,4	8 108,2
	4	$3\frac{1}{2}$	9 587,9	9 582,1
	5	$4\frac{1}{2}$	10 200,7	10 203,3
	6	$5\frac{1}{2}$	9 922,8	9 931,4
$^2\Pi_{3/2}$	5	$5\frac{1}{2}$	8 672,4	8 630,4
	6	$6\frac{1}{2}$	12 918,0	12 882,8
	7	$7\frac{1}{2}$	18 009,6	18 000,7
	8	$8\frac{1}{2}$	23 907,1	23 949,5

1) Теоретические значения получены по формуле (7.19) с $A/B_0 = -14{,}147$; $A'/B'_0 = -11{,}461$; $B = B' = B_0 - D_0N(N+1)$; $q_\Lambda = 327{,}32\,[1 - (2D_0/B_0)N(N+1)]$.

Для молекул $O^{18}H$ и OD величину Λ-расщепления можно довольно хорошо вычислить, пользуясь тем, что B и B' обратно пропорциональны приведенным массам, а q_Λ пропорционально B^2. В табл. 32 даны экспериментально измеренные и рассчитанные по формуле (7.19) величины расщеплений для четырех Λ-дублетов молекулы OD. В этом случае также учитывалось изменение B и q_Λ, обусловленное центробежным растяжением, как указано в примечании к табл. 32.

В случае молекулы NO величина B намного меньше, а A намного больше, чем у молекулы OH, так что $A = 75B$, и молекула NO представ-

ляет довольно хороший случай связи (a). По вращательному переходу $^3/_2 \leftarrow {}^1/_2$ в молекуле NO было точно измерено Λ-удвоение $^2\Pi_{1/2}$-состояния (Беррус и Горди [867], Галахер, Бедард и Джонсон [1038]), откуда для постоянной a в табл. 31 было получено значение, равное 355,2 *мгц*. Исходя из этого, можно получить приблизительную величину постоянной b (также в табл. 31). Из формул, основанных на предположении чистой прецессии, величина b получается равной 0,13 *мгц* и тем самым оценивается величина Λ-удвоения $^2\Pi_{3/2}$-состояния. Радиоспектроскопические измерения (Беринтер и Роусон [718]) удвоения $^2\Pi_{3/2}$-состояния дают $b = 0{,}28$ *мгц*.

Спектры OH и NO обладают ярко выраженной сверхтонкой структурой. При рассмотрении вращательных спектров этих молекул такая структура не учитывалась, а при вычислении Λ-удвоения она вычиталась из экспериментальных результатов с тем, чтобы получить только Λ-удвоение. Сверхтонкая структура будет рассмотрена в гл. 8.

§ 6. НЕЛИНЕЙНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

В нелинейных молекулах валентные электроны движутся в электрических полях, не обладающих осевой симметрией, в силу чего они не имеют компонент орбитального момента количества движения, которые остаются постоянными или «квантованными». Более правильно считать, что электронный орбитальный момент является частью вращательного момента всей молекулы. Любое взаимодействие между спином и орбитальным движением электронов типа $A\mathbf{L}\,\mathbf{S}$ может происходить только благодаря небольшому нарушению связи L с моментом количества движения всей молекулы, вследствие чего оно является эффектом второго или более высокого порядка теории возмущений. Гендерсон и Ван-Флек [304] показали, что это взаимодействие имеет вид

$$W = A\frac{\left[\alpha E + \beta\sum_K |a_{\ K}|^2 K^2 + \gamma\right]}{N(N+1)}C + \\ + \frac{A^2}{2}\left[\frac{\alpha' E + \beta'\sum_K |a_{\setminus K}|^2 K^2}{N(N+1)} + \gamma'\right]\frac{(3/4)C(C+1) - S(S+1)N(N+1)}{(2N-1)(2N+3)}, \qquad (7.21)$$

где $C = J(J+1) - S(S+1) - N(N+1)$; E — энергия вращения молекулы без учета электронного спина; $a_{\ K}$ — коэффициент разложения (4.17) волновых функций любого асимметричного волчка по волновым функциям симметричного волчка с квантовым числом K; $\alpha, \beta, \gamma, \alpha', \beta', \gamma'$ — постоянные, зависящие от структуры молекулы и не зависящие от квантовых чисел моментов количества движения.

Первый член выражения (7.21) имеет характер дипольного взаимодействия, а второй член представляет псевдоквадрупольное взаимодействие с той же самой зависимостью от квантовых чисел моментов, что и истинное квадрупольное взаимодействие [см. (5.45)]. Кроме того, когда S меньше единицы, т. е. для дублетных и синглетных состояний, псевдоквадрупольный член в выражении (7.21) должен обращаться в нуль. Для молекул типа симметричного волчка коэффициенты $|a_{NK}|^2$ равны единице или нулю при заданном значении K, и, поскольку

$$E = BN(N+1) + (A-B)K^2,$$

выражение (7.21) можно записать в виде

$$W = \left[\frac{aK^2}{N(N+1)} + b\right] C + \left[\frac{a'K^2}{N(N+1)} + b'\right] \left[\frac{(3/4)C(C+1) - S(S+1)N(N+1)}{(2N-1)(2N+3)}\right], \quad (7.22)$$

где a, b, a' и b' — постоянные.

Из нелинейных молекул с нескомпенсированными спинами только две молекулы NO_2 и ClO_2 достаточно хорошо изучены в газообразном состоянии. Молекула ClO_2 обладает некоторой асимметрией (параметр асимметрии $\varkappa = 0{,}85$), но ее спектр, наблюдавшийся в оптическом диапазоне (Кун [161]) удовлетворительно описывается выражением (7.22) (Гендерсон и Ван-Флек [304]). Некоторые спектральные линии молекулы NO_2 наблюдались в сверхвысокочастотном диапазоне, но их тонкая структура до сих пор не была в достаточной мере проанализирована (Мак-Афи [526, 657]).

Глава 8

МАГНИТНАЯ СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРАХ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Хотя сверхтонкая структура, обусловленная ядерными магнитными дипольными моментами, не играет в молекулярных спектрах такой важной роли, как квадрупольная сверхтонкая структура, однако ею ни в коем случае нельзя пренебрегать. В молекулах, обладающих электронным моментом количества движения, магнитная сверхтонкая структура сравнима по величине с магнитной сверхтонкой структурой атомов и обычно бывает значительно больше квадрупольной сверхтонкой структуры. Только благодаря тому, что молекулы такого типа встречаются редко, магнитная сверхтонкая структура не играет заметной роли в молекулярных спектрах. У молекул, находящихся в $^1\Sigma$-состоянии, среднее значение всех составляющих электронного момента количества движения настолько мало, что его обычно полагают равным нулю. Однако даже у этих молекул существуют слабые взаимодействия с ядерными магнитными моментами. Сюда входят взаимодействие между магнитными моментами двух ядер (спин-спиновое взаимодействие), взаимодействие между ядерным магнитным моментом и весьма малым магнитным полем, вызванным вращением молекулы [$(\mathbf{I}\cdot\mathbf{J})$-взаимодействие], магнитная поляризация молекулы ядерным магнитным моментом (псевдоквадрупольное взаимодействие).

Если молекула имеет отличный от нуля электронный момент количества движения, т. е. находится в состоянии, отличном от $^1\Sigma$, то магнитные поля, соответствующие этому моменту, сильно взаимодействуют с ядерными моментами молекулы, давая магнитную сверхтонкую структуру, сравнимую по величине с соответствующим расщеплением в атомных спектрах (10^3 *мгц* является типичной величиной). Взаимодействие может быть обусловлено или орбитальным моментом электронов ($\mathbf{L}$ или Λ) или спиновым моментом ($\mathbf{S}$ или Σ).

Для орбитального момента энергия взаимодействия выражается равенством (5.49), если положить спин равным нулю, т. е. если считать, что $\mathbf{j}=\mathbf{l}$. При этом выражения (5.49) и (5.51) дают

$$H_{Il}=\frac{2\mu_0\mu_I}{Ir^3}\mathbf{I}\cdot\mathbf{l}; \tag{8.1}$$

здесь μ_0 — магнетон Бора, μ_I — ядерный магнитный момент, $\mathbf{I}$ — ядерный спин, r — расстояние между электроном и ядром, $\mathbf{l}$ – орбитальный момент количества движения электрона в единицах $h/2\pi$ (величину $h/2\pi$ мы часто будем обозначать через $\hbar$).

Чтобы рассчитать уровни энергии из (8.1) в первом приближении теории возмущений, необходимо это выражение усреднить (так как в молекуле ни $\mathbf{l}$, ни r не являются постоянными) и просуммировать по всем электронам, которые обусловливают полный орбитальный момент $\mathbf{L}$. В простейшем случае ядра можно считать лежащими на оси молекулы. Величина $\mathbf{L}$ будет иметь не равное нулю среднее значение только в том случае, если молекула является линейной; при этом среднее значение $\mathbf{L}$

будет равно $\mathbf{k}\Lambda$, где $\mathbf{k}$ — единичный вектор, направленный вдоль оси молекулы, а Λ – составляющая $\mathbf{L}$ по этому направлению. Если орбитальный момент $\mathbf{L}$ обусловлен только одним электроном, то

$$H_{IL} = \frac{2\mu_0\mu_I\Lambda}{I}\left(\frac{1}{r^3}\right)_{\text{ср.}}\mathbf{I}\cdot\mathbf{k}, \tag{8.2а}$$

если же имеется несколько электронов, то

$$H_{IL} = \frac{2\mu_0\mu_I}{I}\sum_n\left(\frac{1}{r_n^3}\right)_{\text{ср.}}\Lambda_n\mathbf{I}\cdot\mathbf{k}, \tag{8.2б}$$

причем сумма берется по всем электронам, дающим вклад в сверхтонкую структуру, а Λ_n — среднее значение проекции орбитального момента n-го электрона на ось молекулы.

Взаимодействие между ядерным магнитным моментом и электронным спином значительно сложнее. Классическое выражение для энергии взаимодействия между двумя диполями $\boldsymbol{\mu}_1$ и $\boldsymbol{\mu}_2$ имеет вид

$$W_{\mu_1\mu_2} = \frac{\boldsymbol{\mu}_1\cdot\boldsymbol{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_1\cdot\mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2\cdot\mathbf{r})}{r^5}; \tag{8.3}$$

в случае ядерного $\left(\boldsymbol{\mu}_1 = \frac{\mu_I}{I}\mathbf{I}\right)$ и электронного $(\boldsymbol{\mu}_2 = -2\mu_0\mathrm{S})$ спинов оно сводится к следующему:

$$(H_{IS})_1 = \frac{2\mu_0\mu_I}{I}\left[\frac{\mathbf{I}\cdot\mathrm{S}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{I}\cdot\mathbf{r})(\mathrm{S}\cdot\mathbf{r})}{r^5}\right]. \tag{8.4}$$

Кроме того, существует взаимодействие между ядерным магнитным моментом и S-электроном, которое не может быть выражено в виде (8.4). Приближенное выражение для энергии в этом случае, как и в случае атомных спектров, имеет вид

$$(H_{IS})_2 = \frac{16\pi}{3}\frac{\mu_0\mu_I}{I}\psi^2(0)\,\mathbf{I}\cdot\mathrm{S}. \tag{8.5}$$

Фрош и Фоли [740] (см. также Дусманис [1028]) рассмотрели эти магнитные взаимодействия для линейной молекулы и получили сумму H_{IL}, $(H_{IS})_1$ и $(H_{IS})_2$ для обычных случаев связи (a) и (b), по Гунду

$$H^1 = a\Lambda\mathbf{I}\cdot\mathbf{k} + b\mathbf{I}\cdot\mathrm{S} + c(\mathbf{I}\cdot\mathbf{k})(\mathrm{S}\cdot\mathbf{k}), \tag{8.6}$$

где

$$a = \frac{2\mu_0\mu_I}{I}\left(\frac{1}{r^3}\right)_{\text{ср.}},$$

и с хорошим приближением

$$b = \frac{2\mu_0\mu_I}{I}\left[\frac{8\pi}{3}\psi^2(0) - \frac{3\cos^2\theta - 1}{2r^3}\right]_{\text{ср.}},$$

$$c = \frac{3\mu_0\mu_I}{I}\left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\right)_{\text{ср.}}.$$

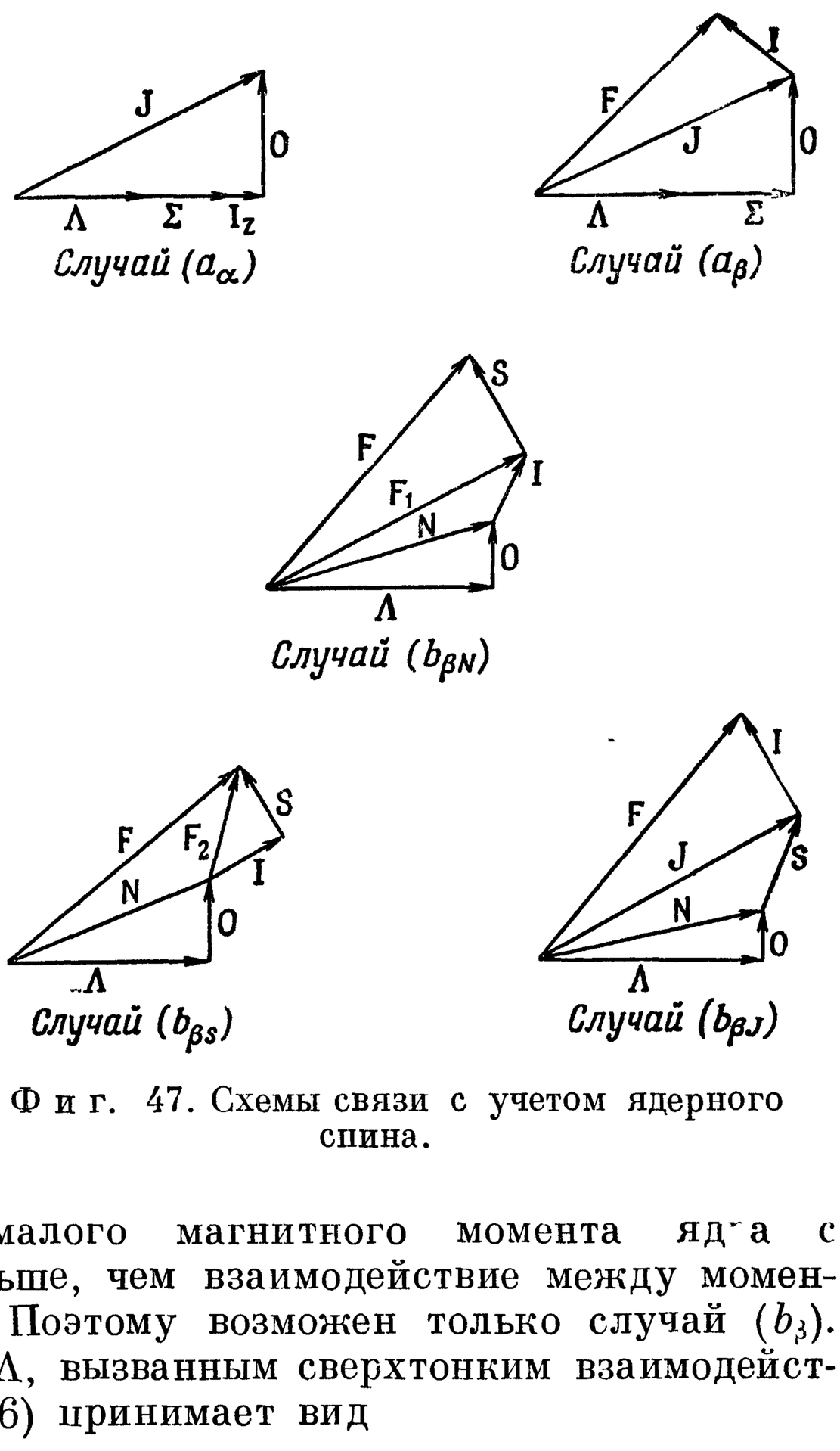
Выражение (8.6) пригодно только в том случае, если Λ — «хорошее» квантовое число. Здесь θ — угол между осью молекулы и радиусом r, направленным от ядра к электрону. Квантовые числа Λ и S можно считать хорошими квантовыми числами, поскольку члены второго порядка в выражении (8.6), включающие изменения Λ или S, дают значительно меньший вклад в энергию, чем члены первого порядка. Однако некоторые из этих членов второго порядка будут рассмотрены ниже, в связи с магнитными *взаимодействиями в молекулах, находящихся в* $^1\Sigma$*-состоянии*, когда члены первого порядка в (8.6) равны нулю.

Выражение (8.6) справедливо для каждого электрона молекулы. Бóльшая часть электронов располагается на орбитах попарно, со спинами, ориентированными в противоположных направлениях, так что второй и третий

члены равенства (8.6) взаимно уничтожаются. Орбиты обычно заполнены таким образом, что суммарный орбитальный момент большинства электронов Λ равен нулю. Таким образом, равенство (8.6) относится только к каждому из «неспаренных» электронов, у которых момент количества движения не скомпенсирован. Величина a также относится только к электронам, обладающим орбитальным моментом количества движения. Вследствие сферического распределения электронов вокруг ядра величина $[(3\cos^2\theta - 1)/2]_{ср.}$ равняется нулю, так что в этом случае взаимодействию электронного спина с ядерным магнитным моментом соответствуют члены в b, пропорциональные $\psi^2(0)$. Вероятность $\psi^2(0)$ нахождения электрона в ядре обычно пренебрежимо мала для электрона, находящегося на p-орбите. Для S-орбиты эта вероятность, однако, достаточно велика, так что величина $(8\pi/3)\psi^2(0)$ значительно больше $[(3\cos^2\theta - 1)/2r^3]_{ср.}$ для p-орбиты и случая $b \gg a$. Следовательно, если волновая функция «неспаренного» электрона приближается к функции S-состояния, то можно ожидать преобладания сверхтонкого взаимодействия, пропорционального $\psi^2(0)$.

§ 2. СХЕМЫ СВЯЗИ ДЛЯ МАГНИТНОЙ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ

Значение энергии взаимодействия в равенстве (8.6) зависит от схемы связи, которую мы примем при рассмотрении интересующей нас задачи. Кроме момента количества движения электрона, связанного, по Гунду (см. гл. 7), с вектором **A**, направленным вдоль оси молекулы, или с моментом вращения всей молекулы как целого, существует также спиновый момент ядра. Вектор ядерного спина может быть связан различным образом с другими векторами в молекуле, образуя тем самым добавочные возможные типы связи. Наиболее часто встречающиеся схемы связи изображены на фиг. 47. Эти схемы классифицированы согласно Гунду, причем индекс α обозначает, что ядерный спин связан главным образом с **A** [как вектор S в случае (a), по Гунду], а индекс β соответствует случаю, когда ядерный спин связан с каким-либо другим вектором [как в случае (b)]. При связи типа (a), по Гунду, можно ожидать, что ядерный спин будет связан или с **A** [случай (a_α)] или с вектором **J** [случай (a_β)]. В случае же (b), по Гунду, когда электрон не связан с **A**, маловероятно, что ядерный спин будет связан с **A**, так как взаимодействие малого магнитного момента ядра с полем молекулы будет заметно меньше, чем взаимодействие между моментом электрона и этим же полем. Поэтому возможен только случай (b_β).



Фиг. 47. Схемы связи с учетом ядерного спина.

Если пренебречь возмущением Λ, вызванным сверхтонким взаимодействием, то в случае (a) равенство (8.6) принимает вид

$$H^1 = [a\Lambda + (b+c)\Sigma]\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{k}, \tag{8.7}$$

ибо $\mathbf{S}\cdot\mathbf{k}=\Sigma$ и $\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}=(\mathbf{I}\cdot\mathbf{k})(\mathbf{S}\cdot\mathbf{k})$, когда S прецессирует относительно молекулярной оси k. Энергия сверхтонкого взаимодействия в случае (a_α) представляет собой сумму энергии магнитного взаимодействия, описываемого равенством (8.7), и члена, зависящего от момента инерции молекулы Величина полной энергии, зависящей от Ω_I или $\mathbf{I}\cdot\mathbf{k}$, т. е. от проекции I на ось молекулы, равна

$$W=[a\Lambda+(b+c)\Sigma]\,\Omega_I-hB\,[\Omega_I+2(\Lambda+\Sigma)]\Omega_I. \qquad (8.8)$$

Для данного электронного состояния все величины, входящие в это выражение, постоянны, кроме величины Ω_I, которая может принимать значения $I,\ I-1,\ \ldots,-I$. Второй член равенства (8.8) может быть получен из выражения (7.2), которое определяет вращательную энергию для случая (a), по Гунду, в виде $W_J=hB\,[J\,(J+1)-\Omega^2]$. Однако в случае (a_α) Ω может включать в себя Ω_I, что приводит к изменению величины вращательной энергии. В случае (a_β) из векторной модели следует

$$\mathbf{I}\cdot\mathbf{k}=\frac{(\mathbf{I}\cdot\mathbf{J})\,(\mathbf{J}\cdot\mathbf{k})}{J\,(J+1)}$$

или, учитывая, что $\mathbf{J}\cdot\mathbf{k}=\Lambda+\Sigma=\Omega$,

$$W=[a\Lambda+(b+c)\,\Sigma]\,\frac{\Omega}{J\,(J+1)}\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}, \qquad (8.9)$$

где

$$\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}=\frac{F\,(F+1)-J\,(J+1)\,-I\,(I+1)}{2}\,.$$

В этом случае сверхтонкая структура уменьшается с увеличением J, так как при этом угол между I и осью молекулы стремится к прямому.

Если ни электронный, ни ядерный спин не связаны с осью молекулы, то возможны три более сложные схемы связи:

1) Случай $(b_{\beta N})$. Векторы N и I образуют вектор $\mathbf{F}_1$, который в сумме с S дает полный момент количества движения F.

2) Случай $(b_{\beta S})$. Векторы S и I образуют вектор $\mathbf{F}_2$, который в сумме с N дает F.

3) Случай $(b_{\beta J})$. Векторы N и S образуют вектор J, который в сумме с I дает F.

Отметим, что индекс, обозначающий схему связи, соответствует вектору, с которым связан вектор I. Рассмотренные выше три случая изображены на фиг. 47. Случай $(b_{\beta N})$ встречается редко, так как большой магнитный момент, обусловленный спином электрона, обычно связан с N значительно сильнее магнитного момента ядра.

Энергия, соответствующая первым двум членам выражения (8.6), может быть получена из векторной модели для всех трех случаев, рассмотренных выше. Однако для вычисления последнего члена выражения (8.6) требуется более сложная операция — умножение матриц $\mathbf{I}\cdot\mathbf{k}$ и $\mathbf{S}\cdot\mathbf{k}$. Фрош и Фоли [740] нашли все матричные элементы, необходимые для вычисления энергии по (8.6) для связей типа $(b_{\beta S})$ и $(b_{\beta J})$. Для чистого случая связи $(b_{\beta J})$, который является более общим, чем случай $(b_{\beta S})$, полученное выражение для энергии имеет следующий вид.

Для $S=\frac{1}{2}$:

$$W_{J=N+\frac{1}{2}}=\left[\frac{2a\,\Lambda^2}{(N+1)\,(2N+1)}+\frac{b}{2N+1}+\frac{c}{(2N+1)\,(2N+3)}\left(1+\frac{2\Lambda^2}{N+1}\right)\right]\mathbf{I}\cdot\mathbf{J},$$

$$W_{J=N-\frac{1}{2}}=\left[\frac{2a\Lambda^2}{N\,(2N+1)}-\frac{b}{2N+1}+\frac{c}{(2N-1)\,(2N+1)}\left(1-\frac{2\Lambda^2}{N}\right)\right]\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}, \qquad (8.10)$$

где

$$\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}=\frac{1}{2}[F(F+1)-J(J+1)-I(I+1)].$$

Для $S=1$:

$$W_{J=N+1}=\left[\frac{a\Lambda^2}{(N+1)^2}+\frac{b}{N+1}+\frac{c}{(N+1)(2N+3)}\left(1+\frac{2\Lambda^2}{N+1}\right)\right]\mathbf{I}\cdot\mathbf{J},$$

$$W_{J=N}=\left[\frac{a\Lambda^2(N^2+N-1)}{N^2(N+1)^2}+\frac{b}{N(N+1)}+\frac{c}{N(N+1)}\left(1-\frac{2\Lambda^2}{N(N+1)}\right)\right]\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}, \quad (8.11)$$

$$W_{J=N-1}=\left[\frac{a\Lambda^2}{N^2}-\frac{b}{N}+\frac{c}{N(2N-1)}\left(1-\frac{2\Lambda^2}{N}\right)\right]\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}.$$

Необходимо учитывать также промежуточные случаи связи, так как большая точность сверхвысокочастотных измерений дает возможность обнаружить заметные отклонения от случаев связи, приведенных выше. Кроме того, при большой величине постоянной связи N может уже не быть «хорошим» квантовым числом, и нужно рассмотреть эффекты второго порядка, учитывающие наличие состояний с другими N. Фрош и Фоли [740] нашли большинство матричных элементов, необходимых для расчета энергии в подобного рода случаях.

§ 3. ПРИМЕРЫ МАГНИТНОЙ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ В МОЛЕКУЛАХ, ОБЛАДАЮЩИХ ЭЛЕКТРОННЫМ МОМЕНТОМ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ

Наилучшим примером связи типа (a), по Гунду, является молекула NO, основным электронным состоянием которой является $^2\Pi$. Магнитный момент ядра азота и поле молекулы обусловливают сверхтонкую структуру, соответствующую случаю (a_β). $^2\Pi_{3/2}$-состояние имеет сверхтонкую структуру, которая определяется выражением (8.9), причем (Берингер, Роусон и Генри [1005], Фрош и Фоли [740])

$$a\Lambda+(b+c)\Sigma=74{,}1\ \textit{мгц}.$$

Сверхтонкая структура $^2\Pi_{1/2}$-состояния включает в себя некоторые добавочные эффекты, которые обсуждаются в § 6. Наиболее распространенный изотоп кислорода O^{16} имеет нулевой спин и поэтому не создает сверхтонкой структуры в спектре NO. Спектр молекулы NO в $^2\Pi_{3/2}$-состоянии, изучавшийся в сильном магнитном поле (Берингер и Кастл [463], Берингер, Роусон и Генри [1005]), будет подробно рассмотрен в гл. 11 в связи с эффектом Зеемана.

Основным состоянием молекулы кислорода O_2 является $^3\Sigma$-состояние, соответствующее случаю (b), по Гунду. Энергия связи между моментами S и N составляет $\sim 60\,000$ *мгц*, тогда как аналогичная энергия связи между моментами S и I для O^{17} в молекуле $O^{16}O^{17}$ равна нескольким сотням мегагерц; таким образом, молекула $O^{16}O^{17}$ соответствует случаю ($b_{\beta J}$). Для этой молекулы S равно 1, при $\Lambda=0$, и выражения (8.11) упрощаются:

$$W_{J=N+1}=\frac{\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}}{N+1}\left(b+\frac{c}{2N+3}\right),$$

$$W_{J=N}=\frac{\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}}{N(N+1)}(b+c), \quad (8.12)$$

$$W_{J=N-1}=\frac{\mathbf{I}\ \mathbf{J}}{N}\left(-b+\frac{c}{2N-1}\right),$$

где

$$\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}=\frac{F(F+1)-I(I+1)-J(J+1)}{2}.$$

Оказалось, что выражения (8.11) и (8.12) очень хорошо согласуются с наблюдаемым сверхтонким расщеплением в сверхвысокочастотном спектре $O^{16}O^{17}$, если считать $I = {}^5/_2$, $b = -102$ *мгц* и $c = 140$ *мгц* (Миллер и Таунс [935]). Легко показать, что влиянием квадрупольного момента O^{17} и эффектов второго порядка, вызванных частичным нарушением связи между S и N, можно пренебречь, так как они дают отклонение частот меньше 1 *мгц*; это как раз соответствует точности эксперимента.

Магнитная сверхтонкая структура наблюдалась также в спектре свободного радикала OH (Сандерс, Шавлов, Дусманис и Таунс [962, 1152]), причем в этом случае связь оказалась промежуточной между случаями (*a*) (и *b*), по Гунду.

В гл. 9 рассмотрена зависимость a, b и c от электронных волновых функций молекулы, а также вопрос о том, какие сведения можно получить из значений a, b и c для молекул NO и O_2.

§ 4. НЕЛИНЕЙНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Электроны в нелинейных молекулах не обладают постоянным значением компоненты орбитального момента количества движения, ибо электрическое поле молекулы взаимодействует с каждой из составляющих электронного орбитального момента. Поэтому взаимодействие, согласно равенству (8.1), в первом приближении равняется нулю, так как равняется нулю среднее значение каждой из составляющих L. Однако электронный спин в подобного рода молекулах может быть отличен от нуля и может вызвать значительное сверхтонкое расщепление согласно выражениям (8.3) и (8.5). Величина энергии этого расщепления для нелинейных молекул не была оценена, однако здесь можно ожидать связи типа ($b_{\beta J}$). Для данного вращательного состояния с моментом N, который соответствует вращению молекулы как целого, и для данной величины $\mathbf{J} = \mathbf{N} + \mathrm{S}$ энергия определяется выражением

$$W = 2C(\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}) = C[F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]. \qquad (8.13)$$

До сих пор сверхтонкая структура у асимметричных молекул с отличным от нуля электронным моментом количества движения наблюдалась только в двух случаях — у молекул NO_2 и ClO_2. Обе они имеют нечетное число электронов и $S = \frac{1}{2}$. Правила отбора для сверхтонкой структуры ($\Delta F = 0, \pm 1$) и относительные интенсивности компонент являются такими же, как и для тонкой структуры или для других типов сверхтонкой структуры (см. гл. 5). За исключением очень малых значений J, наиболее интенсивные компоненты сверхтонкой структуры будут иметь такую же величину ΔF, как и ΔJ. Для связи типа ($b_{\beta J}$) частоты наиболее интенсивных переходов сверхтонкой структуры ($\Delta F = \Delta J$) для данного вращательного перехода могут быть получены из равенства (8.13)

$$\nu = \nu_0 + \frac{F-J}{h}[(C_2 - C_1)(F-J) + C_2(2J_2+1) - C_1(2J_1+1)], \qquad (8.14)$$

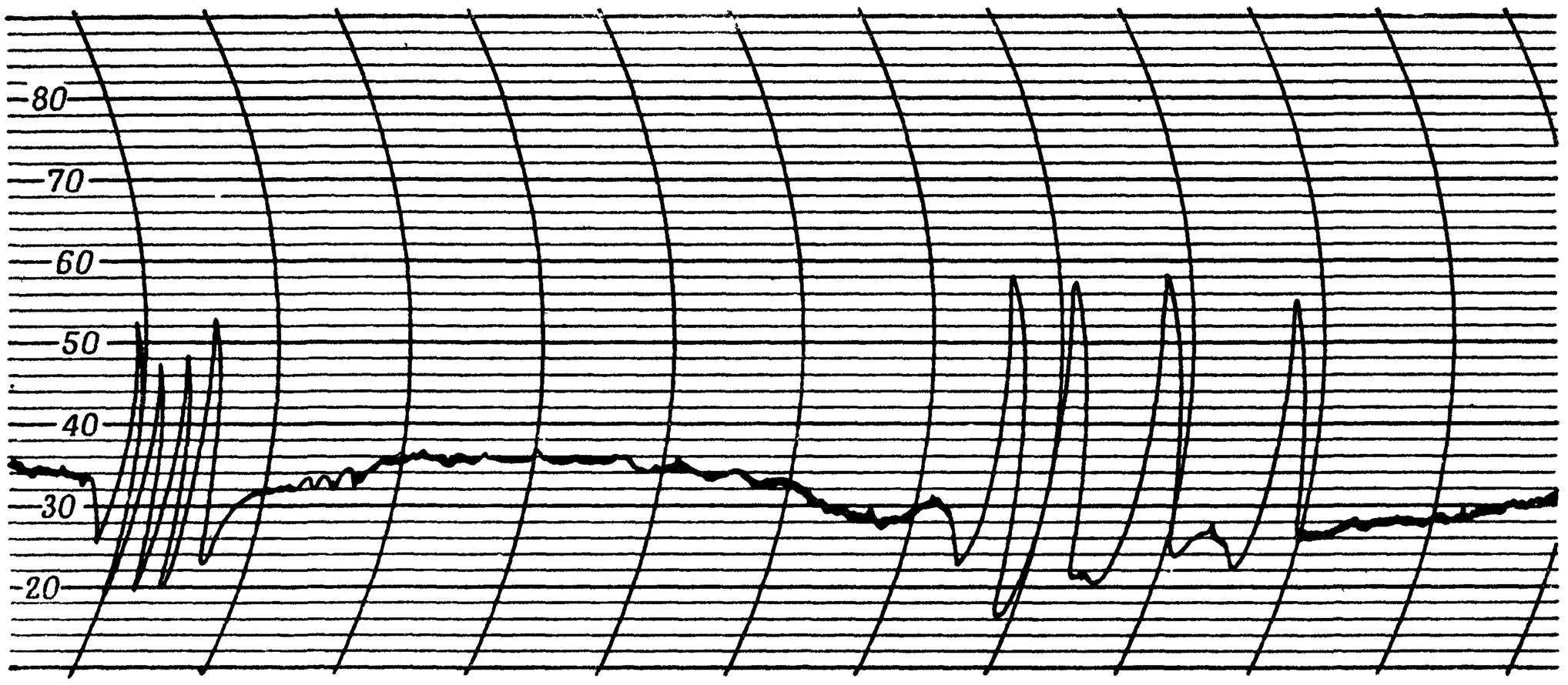
где J_1 и J_2 — значение полного момента количества движения (исключая ядерный спин) для нижнего и верхнего состояний соответственно; C_1 и C_2 — постоянные сверхтонкого взаимодействия в (8.13) для нижнего и верхнего состояний соответственно; ν_0 — частота вращательного перехода без учета сверхтонкой структуры; $F - J$ — разность между F и J в верхнем или нижнем состояниях, которая может быть равна I, $I-1$, ..., $-I$.

Выражение (8.14) дает $2I+1$ компоненту сверхтонкой структуры для каждого вращательного перехода и компоненты тонкой структуры (т. е. для каждого перехода с определенными значениями N и J в верхнем и

нижнем состояниях), так как величина $F - J$ может принимать $2I + 1$ различных значений. При этом предполагается, что $I < J$. В противном случае число компонент будет равно $2J + 1$. Компоненты расположены примерно на равных расстояниях друг от друга, если $C_2 - C_1$ мала по сравнению с

$$C_2(2J_2 + 1) - C_1(2J_1 + 1),$$

или же стремятся друг к другу, когда эти две разности примерно равны по величине. На фиг. 48 изображена часть спектра молекулы ClO_2, состоящая



Фиг. 48. Две линии спектра молекулы ClO_2 типа асимметричного волчка.
Каждая линия расщеплена на четыре компоненты за счет магнитной сверхтонкой структуры.

из двух групп по четыре линии каждая. Этот спектр соответствует спину $^3/_2$ двух изотопов хлора (изотоп O^{16} имеет спин, равный нулю). Компоненты в одной из групп спектра расположены на примерно равных расстояниях друг от друга, в то время как интервалы между линиями во второй группе заметно увеличиваются слева направо.

Мак-Афи [526, 657] предположил, что две близкие группы линий в спектре NO_2, состоящие каждая из трех линий, соответствуют переходу $J = 6_{06} \longleftrightarrow 5_{15}$, причем для одной группы $J = N + \frac{1}{2}$, а для другой $J = N - \frac{1}{2}$. Несомненно, что каждая из групп должна соответствовать линиям сверхтонкой структуры вращательного перехода, вызванной ядром N^{14} $(I = 1)$. Однако отношения расстояний между этими компонентами с достаточной точностью не определены и, по-видимому, не удовлетворяют приближенным теоретическим расчетам. Кроме того, эффект Зеемана этих линий не доста точно точно совпадает с рассчитанным для этого перехода [657].

§ 5. СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ЯДРАМИ

Магнитный момент ядра может взаимодействовать не только со спиновым моментом электрона, но и с магнитными моментами других ядер в молекуле. С помощью выражения (8.3) можно оценить энергию взаимодействия между двумя такими дипольными моментами. Это «спин-спиновое» взаимодействие примерно в 2000 раз слабее сверхтонкого взаимодействия в парамагнитных молекулах, так как магнитный момент ядра значительно меньше магнитного момента электрона. Приближенное значение величины

«спин-спинового» взаимодействия равно μ_n^2/r^3, где μ_n — ядерный магнетон, а r — расстояние между двумя ядрами в молекуле. При типичном значении $r \sim 1{,}5$A μ_n^2/r^3 равно всего лишь 3 *кгц*, и вследствие малости этой величины «спин-спиновое» взаимодействие наблюдается чрезвычайно редко.

Рассматриваемое «спин-спиновое» взаимодействие существенно только для молекул, находящихся в $^1\Sigma$-состоянии, когда магнитное взаимодействие электронов очень мало. При этом в векторную схему связи входят вектор вращательного момента молекулы **J** и спины двух ядер $\mathbf{I}_1$ и $\mathbf{I}_2$. Если спин первого ядра $\mathbf{I}_1$ сильнее связан с вектором **J**, чем со спином второго ядра, то схема связи для молекулы типа симметричного волчка в $^1\Delta$-состоянии будет подобна рассмотренной выше схеме ($b_{\beta J}$) с заменой **N** на **J**, Λ на K, **S** на **I** и **J** на $\mathbf{F}_1 = \mathbf{I}_1 + \mathbf{J}$. Эта схема связи имеет место, когда вектор $\mathbf{I}_1$ связан электрическим квадрупольным взаимодействием с вектором **J** и является единственной чистой схемой связи, представляющей наибольший интерес для двух ядер.

Для молекулы типа симметричного волчка энергия в приближенной форме дана выражениями (8.10) — (8.12), а более общая форма приведена в работе Гюнтер-Мора, Таунса и Ван-Флека [1048].

Для $I_1 = \frac{1}{2}$:

$$W_{F_1=J+\frac{1}{2}} = \frac{2J\mu_1\mu_2\,(3\cos^2\theta - 1)}{(2J+1)\,(2J+3)\,I_2 r^3}\left[\frac{3K^2}{J\,(J+1)} - 1\right]\mathbf{I}_2\cdot\mathbf{F}_1,$$

$$W_{F_1=J-\frac{1}{2}} = \frac{-2\,(J+1)\,\mu_1\mu_2\,(3\cos^2\theta - 1)}{(2J-1)\,(2J+1)\,I_2 r^3}\left[\frac{3K^2}{J\,(J+1)} - 1\right]\mathbf{I}_2\cdot\mathbf{F}_1 \qquad (8.15\text{а})$$

где r — длина вектора между двумя ядрами, а θ — угол между этим вектором и осью молекулы.

Для $I_1 = 1$:

$$W_{F_1=J+1} = \frac{2J\mu_1\mu_2\,(3\cos^2\theta - 1)}{(J+1)\,(2J+3)\,I_2 r^3}\left[\frac{3K^2}{J\,(J+1)} - 1\right]\mathbf{I}_2\cdot\mathbf{F}_1,$$

$$W_{F_1=J} = -\frac{2\mu_1\mu_2\,(3\cos^2\theta - 1)}{J\,(J+1)\,I_2 r^3}\left[\frac{3K^2}{J\,(J+1)} - 1\right]\mathbf{I}_2\cdot\mathbf{F}_1, \qquad (8.15\text{б})$$

$$W_{F_1=J-1} = -\frac{2\,(J+1)\,\mu_1\mu_2\,(3\cos^2\theta - 1)}{J\,(2J-1)\,I_2 r^3}\left[\frac{3K^2}{J\,(J+1)} - 1\right]\mathbf{I}_2\cdot\mathbf{F}_1.$$

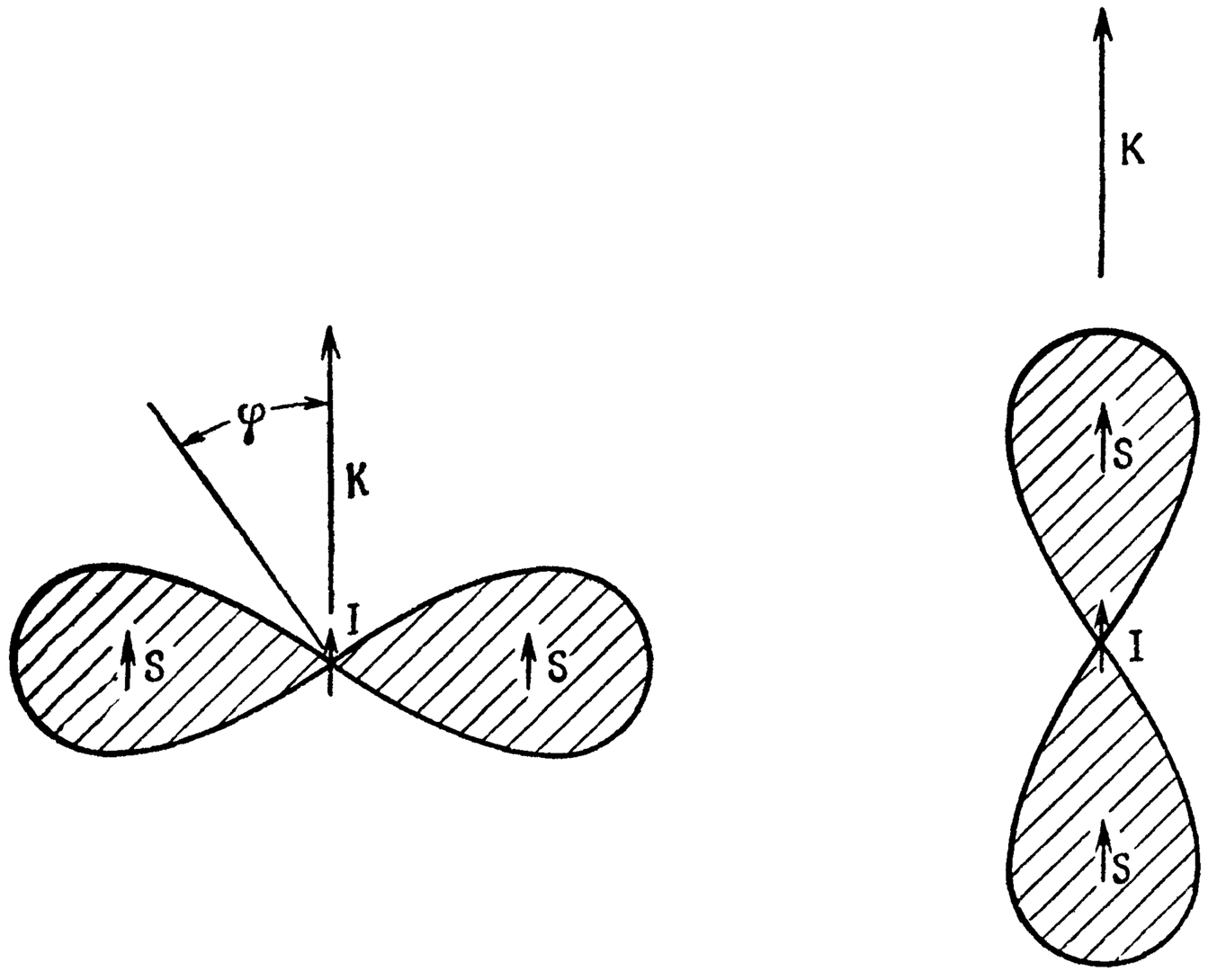
Несколько большее спин-спиновое взаимодействие, которое имеет место только при $K = 1$, будет рассмотрено ниже в связи со сверхтонкой структурой молекулы NH_3.

В случае промежуточной связи можно использовать приведенные Фрошем и Фоли [740] матричные элементы для взаимодействия между ядерными и электронными дипольными моментами, причем вместо электронного спина S следует подставить значение второго ядерного момента. Случай спин-спинового взаимодействия между двумя одинаковыми ядрами в линейной молекуле, например между двумя протонами в H_2 или двумя дейтронами в D_2, был подробно рассмотрен Келлогом, Раби, Рамзеем и Захариасом [100, 109]. Однако этот случай не представляет большого интереса для радиоспектроскопии, так как линейные молекулы с двумя одинаковыми ядрами обычно не имеют дипольного момента.

§ 6. ВЛИЯНИЕ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ НА Λ-УДВОЕНИЕ (СВЕРХТОНКОЕ УДВОЕНИЕ)

До сих пор мы рассматривали только такую сверхтонкую структуру, которая одинакова для обеих компонент Λ-дублета. Однако в $^1\Pi$-состоянии могут наблюдаться добавочные эффекты, различные для компонент Λ-дублета.

Разная сверхтонкая структура компонент Λ-дублета вызвана взаимодействием между электронным и ядерным спинами. Чтобы убедиться в правильности этого утверждения, рассмотрим распределение электронной плотности для двух уровней, образующих Λ-дублет в спектре молекулы, находящейся в $^2\Pi$-состоянии и имеющей связь типа (*b*). Часть электронной волновой функции, зависящая от угла поворота вокруг оси симметрии φ, для двух состояний Λ-дублета П-электрона имеет вид $e^{i\varphi} \pm e^{-i\varphi}$. Распределения плотности электронов для двух состояний пропорциональны $\cos^2\varphi$ и $\sin^2\varphi$ и иллюстрируются фиг. 49. В случае фиг. 49, *а*, который



а *б*

Фиг. 49. Распределение «неспаренных» электронов для двух состояний Λ-дублета в молекулах, соответствующих связи типа (*b*) и находящихся в $^2\Pi$-состоянии.

Ось молекулы перпендикулярна плоскости фигуры. Энергия взаимодействия между магнитным моментом, связанным со спином электрона S, и ядерным спином I различна для двух изображенных случаев. Вектор K является моментом количества движения вращения молекулы.

относится к низшему уровню Λ-дублета с распределением плотности, пропорциональным $\sin^2\varphi$, поле, создаваемое электронами вблизи ядра параллельно I (магнитный момент электрона и его спин S антипараллельны). В случае фиг. 49, *б*, который относится к верхнему уровню Λ-дублета, поле электронов непараллельно I. Поэтому энергия спин-спинового взаимодействия различна для этих двух случаев. Изменение направления I или S по отношению к направлению вращательного момента количества движения K, безусловно, изменяет знак энергии сверхтонкого взаимодействия для обоих уровней Λ-дублета.

Более формальный анализ показывает, что рассматриваемый эффект возможен благодаря тому, что матричные элементы сверхтонкого взаимодействия соответствуют переходам между состояниями с разностью чисел Λ, равной ± 2 (и соответственно с разностью чисел Ω [740]). Оба состояния Λ-дублета в действительности представляют собой суперпозицию состояний с положительным и отрицательным значениями числа Λ, точно так же как в случае *l*-дублета (см. гл. 2) и инверсионных уровней (см. гл. 3). Следовательно, для связи типа (*a*), по Гунду, матричные элементы переходов между состояниями, для которых значения квантового числа Ω различаются на ± 1 или ± 2, приводят к возмущению первого порядка только

для $^2\Pi_{1/2}$-состояния. В случае же связи типа (b) подобного рода возмущение происходит только в $^2\Pi$- и $^1\Pi$-состояниях.

Величина спин-спинового взаимодействия, описываемого здесь типа для $^2\Pi$-состояния и связей (a), (b) или же промежуточного случая, дается следующим выражением (Сандерс, Дусманис и Таунс [1152]):

$$\Delta W = \pm \frac{d\,(X+2-A/B)}{4XJ\,(J+1)} \times \times \left(J+\frac{1}{2}\right)\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}, \qquad (8.16)$$

где A—постоянная тонкой структуры (энергия равна $A\mathbf{S}\cdot\mathbf{\Lambda}$), B—вращательная постоянная, $X = \pm[(A/B)\times \times (A/B-4)+4\ (J+{}^1/_2)^2]^{1/2}$, $d = 3\mu_0(\mu_I/I)(\sin^2\theta/r^3)_{\text{ср}}$, r — расстояние от ядра до электрона, θ — угол между осью молекулы и направлением ядро — электрон.

Если величина A положительна (регулярная тонкая структура), то X имеет знак плюс для состояний, которые соответствуют $^2\Pi_{3/2}$ в случае (a), и знак минус для состояний, которые соответствуют $^2\Pi_{1/2}$. Если A отрицательно (обращенная тонкая структура), то отрицательное X соответствует $^2\Pi_{3/2}$-состоянию, а положительное — $^2\Pi_{1/2}$-состоянию. Верхний (положительный) знак перед дробью в равенстве (8.16) относится к верхнему уровню Λ-дублета [в случае связи типа (b) — к состояниям, у которых $J = N+{}^1/_2$, в случае же связи типа (a) — к $^2\Pi_{3/2}$- и $^2\Pi_{1/2}$-состояниям], а нижний (отрицательный) знак относится к нижнему уровню. Эти знаки должны быть изменены на обратные для состояний, у которых $J = N-{}^1/_2$, если имеет место связь типа (b).

В случае связи типа (a) $X = \pm A/B$ и выражение (8.16) дает

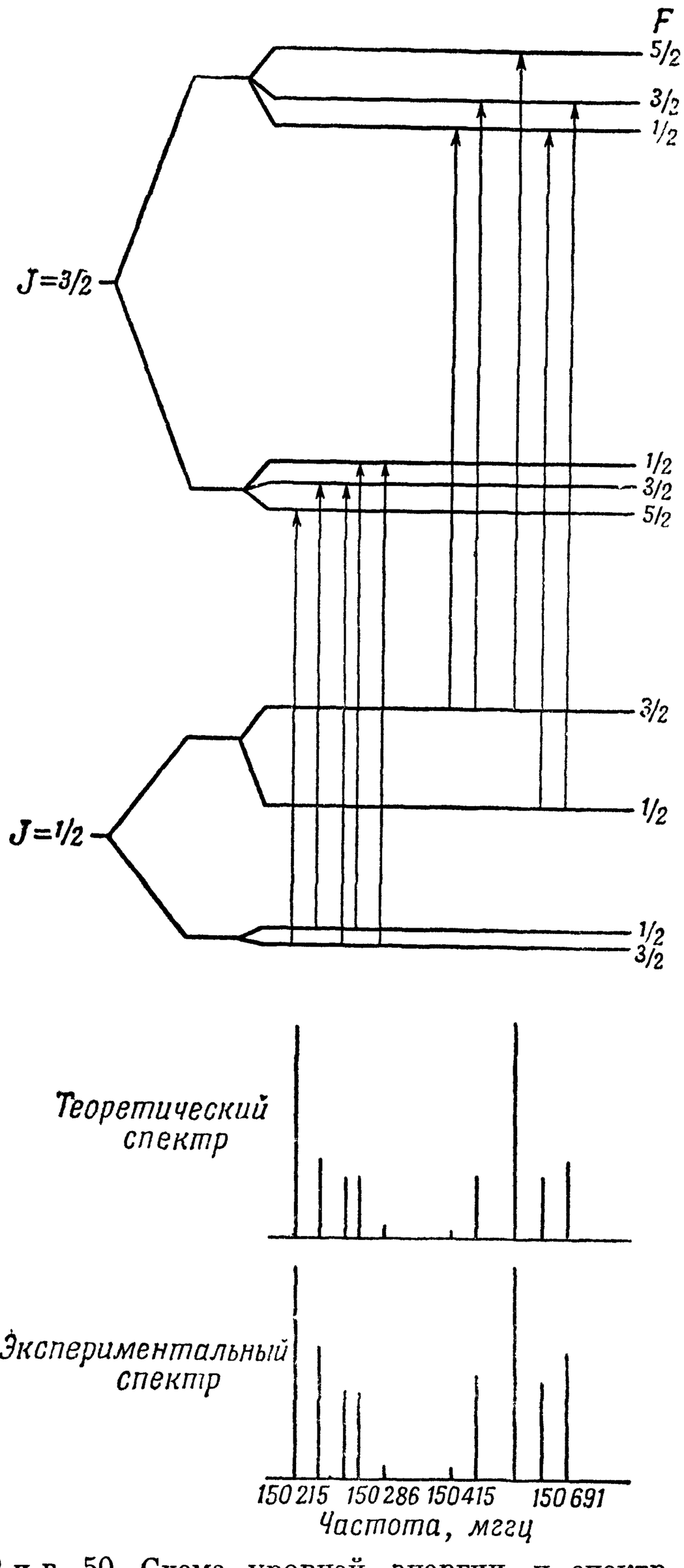
$$\Delta W = \pm \frac{d\left(J+\frac{1}{2}\right)}{2J\,(J+1)}\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}$$

для $^2\Pi_{1/2}$-состояния и

$$\Delta W = 0$$

для $^2\Pi_{3/2}$-состояния. Здесь верхний знак перед дробью относится также к верхнему уровню Λ-дублета. В случае (b) из равенства (8.16) вытекает

$$\Delta W = -\frac{d\left(J-\frac{1}{2}\right)}{4J\,(J+1)}\mathbf{I}\cdot\mathbf{J} \quad \text{для} \quad J = N+\frac{1}{2}$$



Фиг. 50. Схема уровней энергии и спектр вращательного перехода $J = {}^3/_2 \leftarrow {}^1/_2$ для $^2\Pi_{1/2}$-состояния молекулы $N^{14}O^{16}$ (Галахер, Бедард и Джонсон [1038]).

и

$$\Delta W = \pm \frac{d\left(J+\frac{3}{2}\right)}{J(J+1)} \mathbf{I}\cdot\mathbf{J} \quad \text{для} \quad J = N - \frac{1}{2}.$$

Этот тип сверхтонкого взаимодействия можно назвать сверхтонким удвоением, так как уровни Λ-дублета претерпевают добавочное расщепление или же с них снимается вырождение. Для такого сверхтонкого удвоения необходимо, чтобы один из взаимодействующих электронов находился вдали от оси молекулы [$\theta > 0$ в выражении для d]. Кроме того, такое удвоение может иметь место у молекул типа симметричного волчка, находящихся в $^1\Sigma$-состоянии в том случае, если спин ядра, расположенного на оси молекулы, взаимодействует со спином ядра, лежащего вдали от оси. Примером, который более подробно будет рассмотрен в дальнейшем, является молекула NH_3. Для этой молекулы взаимодействие между моментами ядер N и H расщепляет вырожденные уровни с $K = \pm 1$.

Сверхтонкое удвоение наблюдалось в спектре свободного радикала OH (Сандерс, Шавлов, Дусманис и Таунс [962]), который представляет собой пример промежуточной связи, а также для $^2\Pi_{1/2}$-состояния молекулы NO (Беррус и Горди [867], Галахер, Бедард и Джонсон [1038]), для которого связь приближается к типу (a). В случае OH $d = 57$ *мгц*, а в случае NO $d = 112{,}6$ *мгц*. Как для OH, так и для NO сверхтонкое удвоение налагается на сверхтонкую структуру вида (8.6), которая одинакова для обоих Λ-дублетов. Структура двух низших вращательных состояний молекулы NO приведена на фиг. 50. В этом случае сверхтонкое удвоение несколько больше, чем другие сверхтонкие взаимодействия, и поэтому изменяет порядок следования уровней сверхтонкой структуры для обоих Λ-дублетов каждого вращательного состояния.

§ 7. ЭЛЕКТРОННЫЙ МОМЕНТ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ В $^1\Sigma$-СОСТОЯНИИ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ЭНЕРГИЮ МОЛЕКУЛЫ

Хотя обычно считают, что молекула, находящаяся в $^1\Sigma$-состоянии, не имеет электронного момента количества движения, на самом деле при вращении подобной молекулы как целого небольшой электронный момент существует. Для примера рассмотрим движение замкнутых электронных оболочек, связанных с ядрами. При вращении молекулы они движутся вместе с ядрами и поэтому обладают моментом количества движения. Их вращение создает магнитное поле, которое может дать магнитную сверхтонкую структуру. Более интересный и более сложный случай представляют собой валентные электроны, которые не связаны определенным образом с каким-либо ядром. Такие электроны могут только частично вращаться вместе с молекулой, но тем не менее именно они обычно создают основное магнитное поле в месте расположения ядра. Их поведение обусловливает также усложнения в выражении для обычной вращательной энергии молекулы.

Исследование поведения электронов во вращающейся молекуле мы начнем с выражения для энергии электронов молекулы с неподвижными ядрами. Это выражение имеет вид

$$H_e = \frac{1}{2m}\sum_n [p_{nx}^2 + p_{ny}^2 + p_{nz}^2] + V = \frac{1}{2m}\sum_n \sum_g p_{ng}^2 + V, \qquad (8.17)$$

где m — масса электрона, p_{ng} — g-ая составляющая момента n-го электрона в декартовой системе координат, а V — потенциальная энергия всех электронов. В принципе энергия электронов в основном состоянии может быть

найдена путем решения уравнения Шредингера, в котором выражение (8.17) является гамильтонианом. Обозначим эту энергию через W_{e0}.

Если молекула вращается, то гамильтониан для электронов имеет такую же форму, но $p_{n\eta}$ соответствует теперь декартовой компоненте обобщенного момента n-го электрона, отнесенного к системе координат, жестко связанной с молекулой и вращающейся вместе с ней. Этот момент не просто равен произведению массы на скорость во вращающейся системе координат; он может быть найден общим методом с помощью дифференцирования лагранжиана по скорости. Для нас, однако, важно, что гамильтониан во вращающейся системе координат имеет ту же форму (8.17), что и в декартовой системе координат. В результате вращения ядра также приобретают кинетическую энергию, равную

$$H_n = \frac{1}{2} \sum_g \frac{O_g^2}{A_g} ; \tag{8.18}$$

где A_g — момент инерции системы ядер молекулы относительно одной из главных осей, а O_g — составляющая момента количества движения системы относительно той же оси. Предположим для простоты, что ядра в молекуле жестко связаны между собой, и пренебрежем возможной потенциальной энергией. Компонента J_g полного момента по какой-либо главной оси инерции равна сумме компоненты, соответствующей вращению ядер O_g и небольшой компоненты электронного вращения L_g, так что

$$O_g = (J_g - L_g)\hbar, \tag{8.19}$$

где J_g и L_g выражены в единицах $\hbar$.

Комбинируя (8.17) — (8.19), можно привести гамильтониан вращающейся системы к виду

$$H = \frac{1}{2} \sum_g \frac{\hbar^2 J_g^2}{A_g} - \sum_g \frac{\hbar^2 J_g L_g}{A_g} + \frac{1}{2} \sum_g \frac{\hbar^2 L_g^2}{A_g} + \frac{1}{2m} \sum_n \sum_g p_{ng}^2 + V. \tag{8.20}$$

Если электроны действительно находятся в $^1\Sigma$-состоянии, то $L_g = 0$ и выражение (8.20) сводится к сумме первого и двух последних членов. Первый член соответствует вращательной энергии W_R жесткого волчка без учета электронов, так как A_g является моментом инерции одних только ядер. Полная энергия в этом приближении равна

$$W_0 = W_R + W_{e0}. \tag{8.21}$$

Энергию, связанную с вкладом электронов в моменты инерции молекулы, можно получить только в предположении, что член $\sum_g (\hbar^2 J_g L_g / A_g)$ описывает возмущение основного электронного $^1\Sigma$-состояния. Такое возмущение приводит к незначительной вероятности для электронов попасть в какое-либо другое состояние, кроме $^1\Sigma$. Вследствие этого появляется незначительный момент количества движения, который изменяет вращательную энергию молекулы. С хорошим приближением третий член в выражении (8.20) можно рассматривать как постоянную молекулярного вращения. На самом деле вращение, конечно, приводит к небольшому изменению этого члена, однако это изменение слишком мало, чтобы быть в данном случае существенным.

Так как член $\sum_g (\hbar^2 J_g L_g / A_g)$ описывает возмущение, вызванное наличием электронного момента количества движения, то для того, чтобы сделать гамильтониан (8.20) полным, необходимо учесть другие виды

энергии, связанные с электронным моментом. Одним из подобного рода взаимодействий является взаимодействие между ядерным магнитным моментом и магнитным полем, вызванным электронным моментом количества движения. В принципе такое взаимодействие подобно взаимодействию, приводящему к магнитной сверхтонкой структуре при движении электрона по орбите в атоме. Величина рассматриваемого взаимодействия может быть выражена с помощью (5.49) после подстановки $\mathbf{j} = \mathbf{L}$:

$$a\mathbf{I}\cdot\mathbf{L}' = a\sum_g I_g L'_g, \tag{8.22}$$

где $\mathbf{L}'$ — орбитальный момент электрона, вращающегося вокруг ядра, обладающего спином $\mathbf{I}$, а $a = (2\mu_I\mu_0/I)\,(1/r^3)_{\text{ср.}}$. Однако в молекуле $\mathbf{L}$ не является интегралом движения и, следовательно, как $\mathbf{L}'$, так и $(1/r^3)_{\text{ср.}}$ должны быть усреднены по волновым функциям электронов. Отметим также, что (8.22) содержит $\mathbf{L}'$ — момент количества движения относительно какого-либо ядра, а не $\mathbf{L}$ — момент относительно центра тяжести молекулы. Конечно, величины $\mathbf{L}$ и $\mathbf{L}'$ тесно связаны между собой.

Другим часто встречающимся взаимодействием, связанным с наличием электронного момента количества движения, является эффект Зеемана, обусловленный внешним полем H. Энергия этого взаимодействия равна

$$\mu_0\mathbf{H}\cdot\mathbf{L} = \mu_0\sum_g H_g L_g, \tag{8.23}$$

где μ_0 — магнетон Бора.

Хотя мы не будем рассматривать все возможные типы магнитного взаимодействия, все же необходимо упомянуть о прямом взаимодействии между магнитным моментом ядер и внешним полем H. Это взаимодействие описывается выражением

$$-\boldsymbol{\mu}_I\cdot\mathbf{H} = -\sum_g \mu_g H_g, \tag{8.24}$$

где μ_I — магнитный момент ядра. Если учесть члены (8.22) — (8.24) и опустить постоянный член $^1/_2\sum_g \hbar^2 (L_g^2/A_g)$ в (8.20), то гамильтониан приобретет вид

$$H = \frac{1}{2m}\sum_n\sum_g p_{ng}^2 + V + \frac{1}{2}\sum_g \frac{\hbar^2 J_g^2}{A_g} + \sum_g \left(\mu_0 H_g - \frac{\hbar^2 J_g}{A_g}\right) L_g +$$

$$+ a\mathbf{I}\cdot\mathbf{L} - (\boldsymbol{\mu}_I\cdot\mathbf{H}) = H_0 + H'. \tag{8.25}$$

Здесь H_0 представляет собой первые три члена, которые являются главной частью гамильтониана, а H' состоит из остающихся малых возмущающих членов.

Из выражения (8.25) видно, что влияние магнитного поля весьма похоже на влияние молекулярного вращения, так как оба этих эффекта учтены в (8.25) только множителем $[\mu_0 H_g - (\hbar^2 J_g/A_g)]$. Таким образом, действие магнитного поля H_g эквивалентно вращению $-\hbar^2 J_g/\mu_0 A_g$. Так как $\hbar J_g = \omega A_g$, где ω — угловая скорость, то скорость вращения, эквивалентного по своему воздействию на электрон полю H_g, равна $\omega_g = eH_g/2mc$. Это утверждение называется теоремой Лармора, которая устанавливает прямую связь между несвязанным моментом L и молекулярным g-фактором, обусловленным электронами.

В первом приближении поправкой к энергии H_0 молекулы, находящейся в $^1\Sigma$-состоянии, является средняя величина H'. Члены в H

порциональные L, имеют среднее значение, равное нулю, так что единственным отличным от нуля членом является $-\mu_I \cdot \mathbf{H}$. Поправка второго порядка к энергии равна, как обычно,

$$W' = \sum_n \frac{|(0|H'|n)|^2}{W_0 - W_n}, \tag{8.26}$$

где W_0 — энергия невозмущенного состояния, а W_n — энергия n-го возбужденного электронного состояния. Величина $(0|H'|n)$ является матричным элементом H' для перехода между возмущенным и невозмущенным состояниями.

Чтобы выяснить смысл различных членов в выражении (8.26), предположим, что существенно только одно возбужденное состояние, так что в суммировании по n нет необходимости. Членами второго порядка в $\mu_I \cdot \mathbf{H}$, как это обычно бывает, можно пренебречь

$$\begin{aligned} W' = {} & \frac{|(0|a\mathbf{I}\cdot\mathbf{L}|n)|^2}{W_0 - W_n} + \sum_g \sum_{g'} \hbar^4 J_g J_{g'} \frac{(0|L_g|n)(n|L_{g'}|0)}{A_g A_{g'}(W_0 - W_n)} + \frac{|(0|\mu_0 \mathbf{H}\cdot\mathbf{L}|n)|^2}{W_0 - W_n} + \\ & + \sum_{g'} \sum_g \mu_0 I_g H_{g'} \frac{(0|aL'_g|n)(n|L_{g'}|0) + (0|L_{g'}|n)(n|aL'_g|0)}{W_0 - W_n} - \\ & - \sum_{g'} \sum_g \frac{\hbar^2 I_g I_{g'}}{A_{g'}} \frac{(0|aL'_g|n)(n|L_{g'}|0) + (0|L_{g'}|n)(n|aL'_g|0)}{W_0 - W_n} - \\ & - 2 \sum_{g'} \sum_g \mu_0 \frac{\hbar^2 J_g H_{g'}}{A_g} \frac{(0|L_g|n)(n|L_{g'}|0)}{W_0 - W_n}. \end{aligned} \tag{8.27}$$

Выражение (8.27) кажется весьма громоздким отчасти потому, что оно относится к молекуле наиболее общего типа, типа асимметричного волчка, и поэтому суммирование по координатным осям g и g' не может быть упрощено. Кроме того, сложность этого выражения объясняется и тем, что каждый из шести членов в (8.27) соответствует физически различным видам взаимодействия. Обычно эти взаимодействия могут быть рассмотрены независимо друг от друга.

Второй член в (8.27) является единственным, который не учитывает магнитных эффектов. Он пропорционален квадрату молекулярного момента количества движения J и представляет собой вклад электронов в моменты инерции молекулы или в кинетическую энергию вращения. Так как величина $W_0 - W_n$ отрицательна, то рассматриваемый член отрицателен и соответствует уменьшению энергии вращения. Это и следовало ожидать, так как электроны увеличивают моменты инерции A_g одних лишь ядер. В дальнейшем будет показано, что по крайней мере для электронов, тесно связанных с ядром, этот член в действительности имеет величину, соответствующую вкладу электронов в моменты инерции.

Первый член в (8.27) соответствует псевдоквадрупольному эффекту (Фоли [212]), так как он имеет такую же форму, как и квадрупольное взаимодействие между $\mathbf{I}$ и электрическим полем молекулы. Так, например, в случае простой линейной молекулы, находящейся в $^1\Sigma$-состоянии, можно считать, что $\mathbf{L}$ прецессирует вокруг оси молекулы, так что $(\mathbf{I}\cdot\mathbf{L})^2$ оказывается пропорциональным квадрату косинуса угла между $\mathbf{I}$ и осью молекулы, а эта зависимость от угла является той же самой и для электрического квадрупольного взаимодействия. Поэтому экспериментально псевдоквадрупольное взаимодействие не может быть просто отделено от ядерного квадрупольного взаимодействия. Однако, к счастью, псевдоквадрупольное взаимодействие

почти всегда пренебрежимо мало; из (8.27) вытекает, что оно пропорционально квадрату магнитного сверхтонкого взаимодействия, деленному на расстояние между электронными уровнями. Поэтому величина этого взаимодействия обычно не больше нескольких герц.

Псевдоквадрупольный эффект может рассматриваться как магнитная поляризация молекулы за счет магнитного момента ядер, которая вызывает взаимодействие между получающимся магнитным полем молекулы и моментом ядра. В принципе рассмотренное Хеббом взаимодействие (см. стр. 174) при ρ-утроении подобно этому ядерному эффекту, хотя упомянутое утроение соответствует скорее тонкому, чем сверхтонкому взаимодействию и, следовательно, оно значительно больше по своей величине.

Третий член в (8.27) представляет энергию, соответствующую магнитной восприимчивости или поляризации молекулы за счет внешнего поля (см. Ван-Флек [43], стр. 227), и в рассматриваемом случае не представляет большого интереса. Эта энергия не зависит от вращения молекулы и соответствует взаимодействию между полем H и магнитным молекулярным диполем, индуцированным за счет H.

Четвертый член выражения (8.27)

$$\sum_{g'}\sum_{g}\mu_0 I_g H'_g \frac{(0\,|\,aL'_g\,|\,n)(n\,|\,L_{g'}\,|\,0)+(0\,|\,L_{g'}\,|\,n)(n\,|\,aL'_g\,|\,0)}{W_0-W_n}$$

также не зависит от вращения молекулы. Этот член, кроме того, соответствует магнитной поляризации молекулы внешним полем H или же появлению за счет этого поля электронного момента количества движения $\mathbf{L}$, с последующим взаимодействием между ядерным магнитным моментом и магнитным полем, обусловленным моментом $\mathbf{L}$. Для газовой радиоспектроскопии эти эффекы обычно несущественны, так как они в 10^4 раз меньше прямого взаимодействия $\boldsymbol{\mu}_I\cdot\mathbf{H}$ между внешним полем H и ядерным магнитным моментом. Однако для ядерного магнитного резонанса в твердых телах и жидкостях эти эффекты измеримы и обычно носят название химических эффектов, так как они зависят не только от ядер, а меняются от одной молекулы к другой (Диккинсон [606], Рамзей [544]).

Два оставшихся члена в (8.27)

$$-\sum_{g'}\sum_{g}\frac{\hbar^2 I_g J_{g'}}{A_{g'}}\frac{(0\,|\,aL'_g\,|\,n)(n\,|\,L_{g'}\,|\,0)(0\,|\,L_{g'}\,|\,n)(n\,|\,aL'_{g'}\,|\,0)}{W_0-W_n}$$

и

$$-2\sum_{g'}\sum_{g}\frac{\mu_0\hbar^2 J_g H_{g'}}{A_{g'}}\frac{(0\,|\,L_g\,|\,n)(n\,|\,L_{g'}\,|\,0)}{W_0-W_n}$$

зависят от вращательного момента количества движения молекулы J и представляют интерес с точки зрения радиоспектроскопии. Можно считать, что эти члены описывают появление электронного орбитального момента L за счет вращения J. Этот электронный момент создает внутреннее молекулярное магнитное поле, которое взаимодействует с ядерным магнитным моментом; кроме того, он создает молекулярный магнитный момент, который взаимодействует с внешним полем H. Последний член, линейно зависящий от H и J, соответствует эффекту Зеемана, который будет подробно рассмотрен в гл. 11. Член, пропорциональный I и J, соответствует одному из множества типов сверхтонкой структуры у молекул, находящихся в $^1\Sigma$-состоянии: для простых линейных молекул он приобретает вид $C_I\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}$, где C_I — постоянная, зависящая от молекулы. Это взаимодействие часто называется ($\mathbf{I}$, $\mathbf{J}$)-взаимодействием, оно будет подробно рассмотрено ниже.

§ 8. ВЛИЯНИЕ ДВИЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ НА ВРАЩЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ

Рассмотрим ту часть энергии в (8.26), которая соответствует второму члену в (8.27), т. е.

$$W_2' = \sum_g \sum_{g'} \frac{\hbar^2 J_g J_{g'}}{A_g A_{g'}} \sum_n \frac{\hbar^2 (0 \mid L_g \mid n)\,(n \mid L_{g'} \mid 0)}{W_0 - W_n} . \tag{8.28}$$

Эти суммы выражают влияние электронов на вращательную энергию молекулы и иллюстрируют некоторые свойства членов, входящих в магнитную сверхтонкую структуру. Для простоты будем рассматривать линейную молекулу и положим, что ось z совпадает с осью молекулы. При этом $L_z = 0$ и члены в (8.28) вида

$$\sum_n \frac{\hbar^2}{W_0 - W_n} [(0 \mid L_x \mid n)\,(n \mid L_y \mid 0) + (0 \mid L_y \mid n)(n \mid L_x \mid 0)$$

также равны 0. В этом можно убедиться с помощью поворота молекулы относительно оси z на угол $\pi/2$. После поворота x переходит в y, а y — в $(-x)$. Так как направления x и y эквивалентны, этот член изменяет знак, но не изменяет своей величины, так что он должен равняться нулю. Поэтому единственными отличными от нуля членами в (8.28) будут следующие:

$$W_2' = \hbar^2 \frac{J_x^2}{A_x^2} \sum_n \frac{\hbar^2 \,|\,(0 \mid L_x \mid n)\,|^2}{W_0 - W_n} + \hbar^2 \frac{J_y^2}{A_y^2} \sum_n \frac{\hbar^2 \,|\,(0 \mid L_y \mid n)\,|^2}{W_0 - W_n}$$

или, так как направления x и y эквивалентны,

$$W_2' = \hbar^2 \frac{J(J+1)}{A^2} \sum_n \frac{\hbar^2 \,|\,(0 \mid L_x \mid n)\,|^2}{W_0 - W_n} ,$$

или

$$W_2' = 4J(J+1)\,h^2 B^2 \sum_n \frac{|\,(0 \mid L_x \mid n)\,|^2}{W_0 - W_n} , \tag{8.29}$$

где $J(J+1) = J_x^2 + J_y^2$ — квадрат полного момента количества движения, $A = A_x = A_y$, а $B = h/8\pi^2 A$ — постоянная вращения.

Из выражения (8.29) видно, что при вращении молекулы электроны «скользят» относительно ядер. Если бы распределение электронов и поля были полностью сферически симметричны относительно центра масс, то матричный элемент $(0 \mid L_x \mid n)$ обращался бы в нуль. Та часть валентных электронов, которая образует сферическое распределение вокруг ядра, может рассматриваться (см. гл. 1) как скользящая по отношению к молекуле; она не дает вклада во вращательную энергию.

Внутренние, связанные с ядром электронные оболочки не полностью сферичны по отношению к центру масс, и, по-видимому, их лучше рассматривать в координатной системе, связанной с этим ядром. Пусть τ — расстояние от центра масс до ядра, тогда

$$\hbar L_x = \hbar L_x' - \tau p_y, \tag{8.30}$$

где L_x' — электронный момент количества движения (в единицах $\hbar$) сферической оболочки относительно данного ядра, а p_y — проекция момента на направление y. Если рассматривать только сферические замкнутые электронные оболочки, находящиеся в сферическом поле ядер, то $(0 \mid L_x' \mid n) = 0$ для всех n, так что если использовать (8.30), то для замкнутых оболочек

будем иметь

$$\sum_n \frac{\hbar^2}{W_0 - W_n} |(0|L_x|n)|^2 = \tau^2 \sum_n \frac{|(0|p_y|n)|^2}{W_0 - W_n}. \quad (8.31)$$

Это выражение может быть упрощено с помощью следующего тождества, действительного для любой частицы с массой m[1]):

$$\sum_n \frac{|(0|p_y|n)|^2}{W_0 - W_n} = \frac{-m}{2}. \quad (8.32)$$

Следовательно, для N электронов, находящихся на сферических орбитах у ядра, расположенного на расстоянии τ от центра масс, выражение (8.29) приобретает вид

$$W_2' = \frac{-\hbar^2 J(J+1) Nm\tau^2}{2A^2}. \quad (8.33)$$

Это незначительное изменение энергии вращения, обусловленное наличием электронов, следует добавить к кинетической энергии ядер. При этом мы получим

$$W = W_0 + W_2' = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2A} - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2A^2} Nm\tau^2 \approx \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2(A + Nm\tau^2)}. \quad (8.34)$$

Равенство (8.34) учитывает влияние только тех электронов, которые связаны с одним определенным ядром; аналогичным образом следует учесть влияние всех остальных замкнутых электронных оболочек. Однако из (8.34) вытекает, что «привязанные» электроны изменяют момент инерции и что (как это установлено в гл. 1) сферические замкнутые электронные оболочки в молекуле ведут себя так, как будто бы они при вращении всей молекулы следуют за ядрами, но сохраняют свою ориентацию в пространстве.

Для оболочек валентных электронов вычисление суммы (8.29) сопряжено с большими трудностями. Часто применяемая апроксимация состоит в предположении чистой прецессии. При этом предполагается, что электронный момент количества движения L постоянен и прецессирует вокруг оси молекулы, причем в основном состоянии его проекция на эту ось равна нулю. Единственным электронным состоянием с малым значением числа n, для которого $(0|L_x|n)$ не равно нулю, является П-состояние, соответствующее равной единице проекции L на ось молекулы. В этом случае $|(0|L_x|n)|^2 = L(L+1)/4$, так что (8.29) принимает вид

$$W_2' = -J(J+1)B^2 \left[8\pi^2 \sum_s N_s m\tau_s^2 + \frac{L(L+1)h^2}{W_\Pi - W_\Sigma} \right], \quad (8.35)$$

где сумма берется по всем «привязанным» электронам, расположенным в замкнутых оболочках вокруг ядра, находящегося на расстоянии τ_s от центра тяжести молекулы, а J является квантовым числом полного

---

[1]) Тождество (8.32) получается следующим образом:

$$p_y = m\frac{dy}{dt} = \frac{m}{i\hbar}(yH - Hy)$$

или

$$(0|p_y|n) = \frac{mi}{\hbar}(W_0 - W_n)(0|y|n)$$

см. Шифф [434], стр. 139). Следовательно,

$$\sum_n \frac{(0|p_y|n)(n|p_y|0)}{W_0 - W_n} = \sum_n \frac{mi}{\hbar} \frac{(0|y|n)(n|p_y|0) - (0|p_y|n)(n|y|0)}{2} = \frac{-m}{2},$$

так как $yp_y - p_y y = i\hbar$.

момента количества движения. Если мы предполагаем чистую прецессию, то последний член в (8.35) дает величину вклада от валентных электронов. Величина $W_{\text{п}} - W_{\text{л}}$ — энергия возбуждения низшего электронного состояния.

В нелинейных многоатомных молекулах для определения влияния электронов на кинетическую энергию вращения необходимо использовать полное выражение (8.28). Однако почти во всех случаях может быть получена достаточная точность, если предположить, что электроны, связанные с каждым ядром, находятся в месте расположения этого ядра, и при расчете вращательной энергии использовать моменты инерции с учетом этих электронов. Аналогичный расчет для валентных электронов приводит к небольшой ошибке, которая, однако, может быть обнаружена при очень точных измерениях в спектрах двухатомных молекул. В случае же более сложных молекул эта ошибка маскируется другими возмущениями, величина которых известна недостаточно точно.

§ 9. МАГНИТНОЕ СВЕРХТОНКОЕ (I·J)-ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В МОЛЕКУЛАХ, НАХОДЯЩИХСЯ В $^1\Sigma$-СОСТОЯНИИ

Рассмотрим тот член в равенстве (8.27), который пропорционален I и J и который соответствует магнитному сверхтонкому взаимодействию между ядрами и электронами даже в молекулах в $^1\Sigma$-состоянии. Этот член равен

$$W'_{\text{з}} = -\sum_n \sum_{g'} \sum_{g} \frac{\hbar^2 I_g J_{g'}}{A_{g'}} \frac{(0|aL'_g|n)(n|L_{g'}|0)+(0|L_{g'}|n)(n|aL'_g|0)}{W_0 - W_n}, \quad (8.36)$$

причем суммирование производится по всем возмущенным состояниям n, а не только по одному состоянию, как в (8.27).

Угловая скорость относительно центра масс молекулы эквивалентна этой же угловой скорости относительно какого-либо ядра молекулы плюс соответствующая мгновенная линейная скорость v. Магнитные поля в местах расположения ядер, обусловленные вращением вокруг двух различных центров, будут отличаться друг от друга только благодаря наличию скорости v. Однако так как среднее электрическое поле у ядра равно нулю (в положении равновесия средняя сила, действующая на ядро, равна нулю), то в действительности наличие скорости v не приводит к появлению магнитного поля в местах расположения ядер [магнитное поле $\approx (v/c) \times$ электрическое поле]. Отсюда следует, что в равенстве (8.36) момент $L_{g'}$ относительно центра масс может быть заменен на момент $L'_{g'}$ относительно ядер без изменения магнитной энергии, выражаемой этим равенством (более подробное обсуждение этого вопроса см. в работе Фроша и Фоли [740], разделы 7 и 8). Величина a зависит от $1/r^3$, а не от углового положения электрона относительно ядра, поэтому из выражения для матричного элемента можно вынести зависящую от a часть, а именно: $(0|aL'_g|n) = a_{0n}(0|L'_g|n)$. Величину a_{0n} можно считать вещественной, так что $a_{0n} = a_{n0}$. Таким образом, (8.36) принимает вид

$$W'_{\text{з}} = -2\sum_n \sum_{g'} \sum_{g} \frac{\hbar^2 I_g J_{g'}}{A_{g'}} a_{0n} \frac{(0|L'_g|n)(n|L_{g'}|0)}{W_0 - W_n} \quad (8.37)$$

Применим выражение (8.37) к простому случаю двухатомной молекулы. Очевидно, что замкнутые электронные оболочки, вращающиеся вокруг рассматриваемых ядер, не дают вклада в магнитную сверхтонкую структуру, так как для них $(0|L_g|n) = 0$. Замкнутые электронные оболочки, вращающиеся относительно других ядер, можно рассматривать таким же образом, как это было сделано при использовании выражения (8.28) для двухатомной молекулы, и, следовательно, их вклад в (8.37) может быть записан

в виде

$$-\frac{\mu_I \hbar \mathbf{I}\ \mathbf{J}}{IA}\sum_s \frac{e}{cr_s} = -4\pi\frac{\mu_I}{I}B\mathbf{I}\ \mathbf{J}\sum_s \frac{e}{cr_s}.$$

Здесь e — заряд электрона в единицах CGSE (отрицательный знак), а r_s — расстояние от центра распределения s-го электрона до ядра со спином I и g-фактором g_I Валентные электроны, которые не имеют сферического распределения вокруг какого-либо ядра, аналогичным образом рассматривать нельзя, и их вклад, по существу, не должен учитываться в выражении (8 37) Заряд ядер должен учитываться таким же способом, как и заряд электронов, образующих замкнутые оболочки вокруг ядер, так как заряд ядра можно формально рассматривать как заряд, обусловленный тесно связанной с ядром замкнутой оболочкой положительно заряженных электронов Следовательно, для двухатомной (или линейной) молекулы общий вклад электронов, согласно (8 37), и зарядов ядер определяется выражением

$$W'_5 + \text{Вклад ядерных зарядов} = \mathbf{I}\ \mathbf{J}B\left[4h\sum_n \frac{a_{0n}|(0|L_x|n)|^2}{W_n - W_0} - 4\pi\frac{\mu_I}{I}\sum_s \frac{q_s}{cr_s}\right], \tag{8 38}$$

где r_s — расстояние между ядром, для которого (8 38) дает энергию магнитного сверхтонкого взаимодействия, и каким-либо другим ядром в молекуле, а q_s — полный заряд s-го ядра вместе с электронами, образующими вокруг него замкнутую оболочку Принимая приближение чистой прецессии равенство (8 38) можно переписать в виде

$$W_5 + \text{Вклад ядерных зарядов} = \mathbf{I}\ \mathbf{J}B\left[\frac{ha_{\Sigma\Pi}L(L+1)}{W_\Pi - W_\Sigma} - 4\pi\frac{\mu_I}{I}\sum_s \frac{q_s}{cr_s}\right]. \tag{8 39}$$

Общее выражение для энергии магнитного сверхтонкого взаимодействия ядра в линейной молекуле, находящейся в $^1\Sigma$-состоянии (не имеющей колебательного момента количества движения), согласно (8 38), будет следующее

$$W_{\text{магн}} = C_I \mathbf{I}\ \mathbf{J}, \tag{8 40}$$

где C_I — постоянная, зависящая от молекулярных параметров, входящих в равенство (8 38). Такой тип взаимодействия был впервые обнаружен в молекуле водорода с помощью метода молекулярных пучков (Келлог Раби, Рамзей и Захариас [100]), в настоящее время постоянная C_I определена для ряда молекул как методом молекулярных пучков, так и с помощью обычных радиоспектроскопических методов Значения C_I для исследованных молекул приведены в табл 33 Видно, что C_I изменяется от 1 *кгц* до более чем 100 *кгц* Для галоидов щелочных металлов несколько значений величины C_I было получено на основе измерении ширины линий в экспериментах по магнитному резонансу в молекулярных пучках Однако подобные измерения сопряжены с большими неопределенностями при интерпретации и поэтому соответствующие величины в таблицу не включены Уайт [1133] показал, что по измеренным значениям C_I можно сделать ряд интересных заключений

Примеры (I J)-взаимодействия. Обычно величина μ_I для ядра положительна и поэтому первый член в (8 38), определяемый валентными электронами, также положителен, в то время как второй член, зависящий от ядер и связанных электронов, отрицателен Величина C_I в большинстве случаев положительна Ядра O^{17} и Se^{79} являются единственными ядрами с отрицательными μ_I, для которых была измерена величина C_I Из табл 33 видно, что за исключением ядер водорода в H_2, это единственный случай

Таблица 33

Значения постоянной магнитной сверхтонкой структуры C_I для молекул, находящихся в $^1\Sigma$-состоянии

Молекула	Ядро	C_I, *кгц*	$C_I/g_I B(1/r^3)_{ср.}$, 10^{-33} *см*^{3}	Литература
Li^6F	F^{19}	$37,3\pm0,3$	3,4	[819]
Li^7F	F^{19}	$32,9\pm0,1$	3,3	[1133]
KF	F^{19}	0 ± 10	0 ± 7	[492]
$Rb^{85}F$	F^{19}	11 ± 3	10	[504]
$Rb^{87}F$	F^{19}	14 ± 4	13	[504]
CsF	F^{19}	16 ± 2	14	[353]
Li^7F	Li^7	$2,2\pm0,6$	90	[1133]
DJ	J^{127}	140	11	[1133]
ClF	Cl^{35}	22 ± 3	54	[392, 1133]
CS	S^{33}	19 ± 15	54	[1133]
$Tl^{205}Cl^{35}$	Cl^{35}	$1,4\pm0,1$	20	[726]
$Tl^{205}Cl^{35}$	Tl^{205}	73 ± 2	110	[726]
H_2	H	$-113,904\pm0,030$	$-40,8$	[100, 776, 897]
HD	H	$-87,00\pm0,85$	$-41,4$	[1133]
HD	D	$-12,6\pm0,3$	$-39,0$	[1133]
D_2	D	$-8,445\pm0,056$	$-39,1$	[100, 776, 897]
OCS	O^{17}	$-4,0\pm1,5$	28	[1133]
OCS	S^{33}	2 ± 1	23	[1133]
OCSe	Se^{79}	$-3,2\pm1,0$	42	[1133]
HCN	N^{14}	10 ± 4	34	[1133]
DCN	N^{14}	8 ± 3	33	[1133]
$Cl^{35}CN^{14}$	N^{14}	$2,5\pm0,8$	62	[1133]
$Cl^{35}CN^{14}$	Cl^{35}	$3,0\pm1,0$	19	[1133]
$Cl^{35}CN^{15}$	Cl^{35}	$3,5\pm0,6$	24	[1133]
$Cl^{35}CN^{15}$*	Cl^{35}	8 ± 5	52	[1133]
NH_3	N^{14}	$6,1\pm0,2+(0,4\pm+0,2)\frac{K_2}{J(J+1)}$	3,1	[1133]
NH_3**	H			[1133]

* В возбужденном состоянии $v_2=1$.
** По поводу этой молекулы см. обсуждение в тексте

когда с полной определенностью было установлено, что C_I отрицательно. Поэтому, за исключением специального случая водорода, в выражении (8.38) всегда преобладает первый член, обусловленный возбуждением валентных электронов при вращении.

Пропорциональность C_I величине μ_I/I, или гиромагнитному отношению

$$g_I = \frac{\mu_I}{I\mu_n},$$

и постоянной вращения B иллюстрируются сравнением этих величин для H_2 и D_2. Отношение $g_I B$ для этих двух молекул равно 13,0, в то время как отношение величин C_I, полученное экспериментально, равно 13,5. Небольшое расхождение между этими двумя значениями объясняется некоторым различием в средних междуядерных расстояниях для H_2 и D_2.

Так как величина C_I во всех молекулах, кроме молекулы водорода H_2, определяется валентными электронами, то $C_I/g_I B$ будет пропорционально

$$\sum_n \frac{|(0|aL_x|n)|^2}{W_n - W_0}.$$

В первом приближении можно считать, что при суммировании существенно только первое возбужденное состояние и что a пропорционально среднему значению $1/r^3$ для валентного p-электрона в атоме. Поэтому $C_I/g_I B\,(1/r^3)_{\text{ср.}}$ будет пропорционально $|(0|L_x|1)|^2/(W_1 - W_0)$. Из табл. 33 видно, что эта постоянная для большинства молекул имеет одинаковый порядок величины.

Можно считать, что величина матричного элемента $(0|aL_x|n)$ для данного атома примерно одинакова для молекул, подобных в химическом отношении. Примером этого является атом фтора в молекулах LiF, RbF и CsF. То, что $C_I/g_I B\,(1/r^3)_{\text{ср.}}$ для атома F регулярно увеличивается при переходе от LiF до молекул RbF и CsF, очевидно, объясняется тем, что разность энергий $W_n - W_0$ при таком переходе уменьшается. Другая аналогичная серия значений $C_I/g_I B\,(1/r^3)_{\text{ср.}}$ образуется для атома Cl в молекулах CH_3Cl, SiH_3Cl и GeH_3Cl (Уайт [1133]). Однако в этих случаях величина C_I известна еще недостаточно точно. Можно ожидать, что в молекуле OCS значения $C_I/g_I B\,(1/r^3)_{\text{ср.}}$ для атомов O^{17} и S^{33} будут по существу одинаковыми, так как O и S химически подобны и, следовательно, их электронные оболочки очень похожи друг на друга. Данные табл. 33 показывают, что это предположение совершенно справедливо. С другой стороны, Tl и Cl в молекуле TlCl точно так же, как и Cl и N в молекуле ClCN, имеют разные величины $C_I/g_I B\,(1/r^3)_{\text{ср}}$, потому что их электронные оболочки совершенно различны.

Для некоторых молекул вращение может привести к появлению сравнительно небольшого электронного момента количества движения. Такого рода случаем является вращение молекулы H_2, для которой «эффект скольжения» играет большую роль. Другим примером является изгибное колебание ClCN ($v_2 = 1$). Изогнутая молекула ClCN весьма быстро вращается вокруг оси симметрии с круговой частотой, которая примерно в 100 раз больше, чем обычная вращательная частота молекулы. Однако ввиду незначительности величины изгиба быстрое вращательное движение не приводит к появлению большого электронного момента. Таким образом, в случае ClCN величина C_I при изгибных колебаниях немногим больше, чем C_I в основном колебательном состоянии.

Соотношение между C_I и g_J. Хотя магнитное сверхтонкое взаимодействие достаточно сложно и связано с возбужденными электронными состояниями, вышеприведенное рассмотрение показывает, что все же можно обнаружить некоторые простые соотношения между отдельными параметрами молекулы. Коэффициенты C_I связаны также и с другими величинами, которые могут быть измерены. Если в сумме $\sum_n \frac{|(0|L_x|n)|^2}{W_n - W_0}$ основную роль играет одно низколежащее возбужденное электронное состояние, то можно ожидать, что C_I будет тесно связано с величиной молекулярного магнитного момента, обусловленного возбуждением. В этом случае из (8.38), (11.15) и (11.19) вытекает

$$C_I = \frac{g_J \mu_n a_{0n}}{\mu_0} = 2 g_J g_I (\mu_n)^2 \left(\frac{1}{r^3}\right)_{\text{ср.}}. \tag{8.41}$$

Здесь g_J непосредственно соответствует вкладу в g_J за счет возбужденных валентных электронов. Кроме того [как это можно видеть из сравнения (8.29) или (8.35) с (8.39)], в этом случае должна быть непосредственная связь между C_I и частью вращательной энергии, обусловленной электро-

нами. Молекулы OCS и OCSe являются единственными линейными молекулами, для которых измерены обе величины C_I и g_J, и поэтому можно провести проверку соотношения (8.41). Предположим, что электрон, обусловливающий g_J, половину всего времени находится у атома кислорода, а половину — у атома серы в молекуле OCS, так что $(1/r^3)_{ср.}$ равняется как раз половине соответствующей величины для атомного электрона в каждом случае. Тогда из соотношения (8.41) вытекает, что величина C_I должна равняться $-2{,}3$ *кгц* для O^{17} и 1,5 *кгц* для S^{33}, если исходить из измеренного для g_J значения 0,025. Эти значения C_I очень хорошо совпадают с измеренными величинами, приведенными в табл. 33. Аналогично из соотношения (8.41) и экспериментального значения g_J для OCSe, равного 0,019, можно вычислить величину C_I для Se^{79}. Получающееся в результате значение C_I, равное $-1{,}4$ *кгц*, снова хорошо согласуется с наблюдаемой величиной C_I для Se^{79}, приведенной в табл. 33.

§ 10. МАГНИТНАЯ СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА ДЛЯ НЕЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛ, НАХОДЯЩИХСЯ В $^1\Sigma$-СОСТОЯНИИ

Вернемся к общему выражению (8.36), справедливому для любой молекулы. Так как энергия сверхтонкого магнитного взаимодействия является скаляром, который пропорционален составляющим **I** и **J**, то он должен иметь вид

$$W_{\text{магн.}} = \mathbf{I} \cdot \mathfrak{A} \cdot \mathbf{J} = \sum_{gg'} \mathfrak{A}_{gg'} I_g J_{g'}, \tag{8.42}$$

где $\mathfrak{A}$ — диадик, или $\mathfrak{A}_{gg'}$ — компоненты тензора, который, как это следует из (8.36), является симметричным. Для ядра, расположенного на оси молекулы типа симметричного волчка, главные оси тензора $\mathfrak{A}$ должны совпадать с главными осями инерции, так что

$$W_{\text{магн.}} = \mathfrak{A}_{xx} I_x J_x + \mathfrak{A}_{yy} I_y J_y + \mathfrak{A}_{zz} I_z J_z. \tag{8.43}$$

Поскольку молекула симметрична, а $\mathfrak{A}_{xx} = \mathfrak{A}_{yy}$ (ось z параллельна оси молекулы), то равенство (8.43) можно переписать в виде

$$W_{\text{магн.}} = \mathfrak{A}_{xx} \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} + (\mathfrak{A}_{zz} - \mathfrak{A}_{xx}) I_z J_z. \tag{8.44}$$

Учитывая соотношение, вытекающее из векторной модели $I_z = \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} [K/J(J+1)]$, а также равенство $J_z = K$, можно привести выражение для энергии ядра, лежащего на оси молекулы типа симметричного волчка, к виду, данному Гендерсоном [304]:

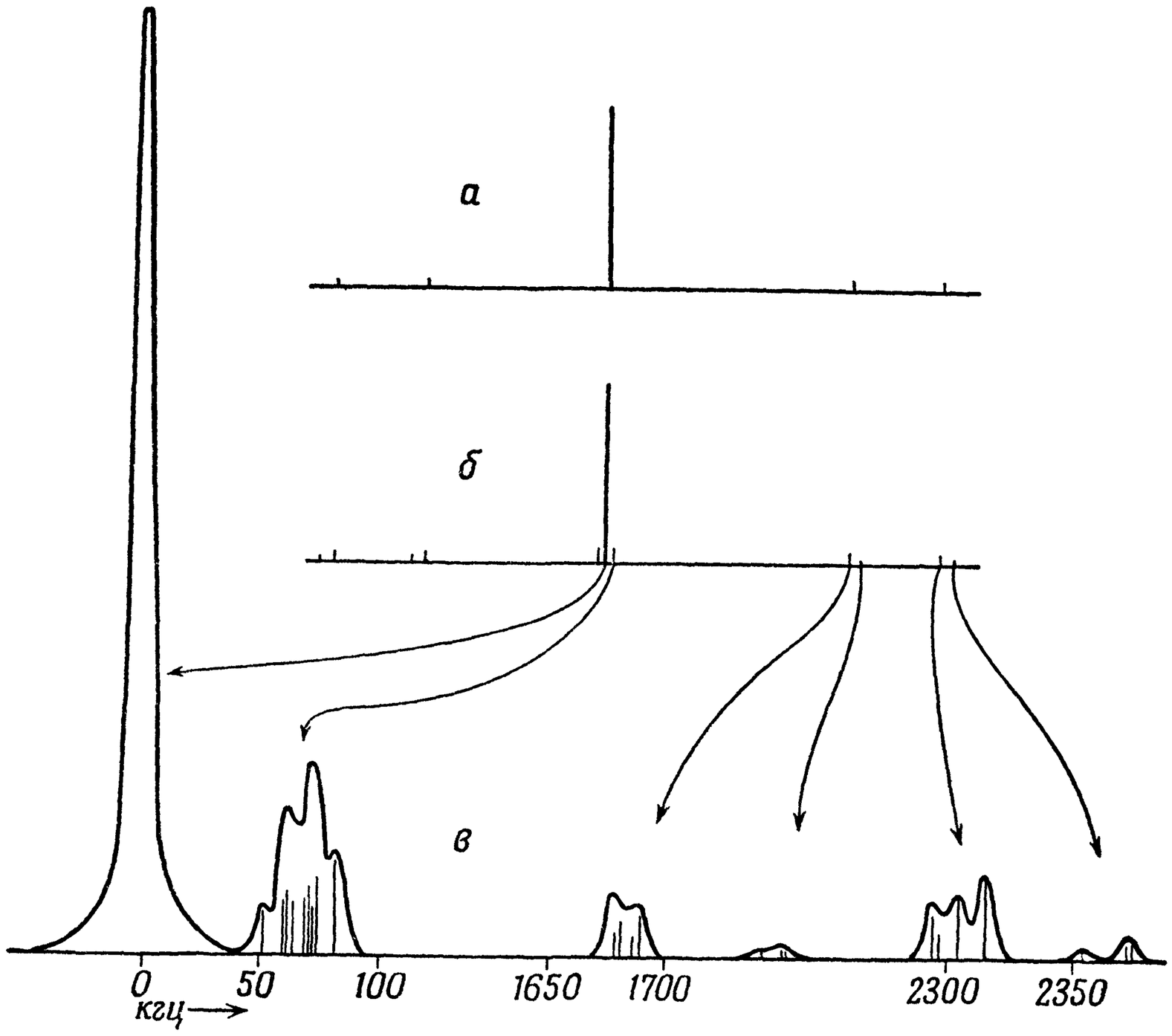
$$W_{\text{магн.}} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} \left[a + (b - a) \frac{K^2}{J(J+1)} \right]. \tag{8.45}$$

Для молекулы типа асимметричного волчка равенство (8.42) упростить нельзя.

Атом азота N^{14} в молекуле NH_3 является хорошим примером зависимости магнитного взаимодействия от J и K, поскольку у этой молекулы инверсионные линии со многими различными значениями J и K попадают в сверхвысокочастотный диапазон. Точные измерения [1047] сверхтонкой структуры NH_3 для величин J и K вплоть до 6 показали, что выражение (8.45) справедливо с точностью до ошибок эксперимента, равных примерно 5%. Постоянные a и b приведены в табл. 33.

В спектре NH_3 наблюдается также магнитная сверхтонкая структура, связанная с магнитным моментом ядер водорода. Гюнтер-Мор и др. [1047, 1048] достаточно полно изучили и объяснили сверхтонкую структуру молекулы NH_3. Еще более тщательные измерения были сделаны Гордоном [1040]. Для простоты мы будем рассматривать различные эффекты, связанные с наличием ядер водорода, отдельно.

Чтобы избежать затруднений, связанных со сверхтонким удвоением, рассмотрим сначала вращательные состояния, для которых $K \neq 1$. Поскольку спин I_N ядра азота N^{14} связан с J квадрупольным взаимодействием, то I_N и J образуют F_1, который затем связывается с I_H (суммой спинов трех ядер водорода), образуя полный момент количества движения F. Когда K кратно 3, полный спин I_H трех атомов водорода, согласно принципу исключения, может быть равен только $^3/_2$ (см. гл. 3, § 4). Если K не кратно 3, то I_H может равняться только $^1/_2$.



Фиг. 51. Сверхтонкая структура инверсионного перехода 3,3 молекулы аммиака.

а—структура, обусловленная только квадрупольной связью ядра N^{14}, *б*—структура, обусловленная квадрупольной связью ядра N^{14} и магнитной связью трех ядер водорода, *в*—спектр, наблюдаемый с помощью спектроскопа с молекулярным пучком; видно расщепление отдельных линий «*б*» (Гордон, Цайгер и Таунс [1040]).

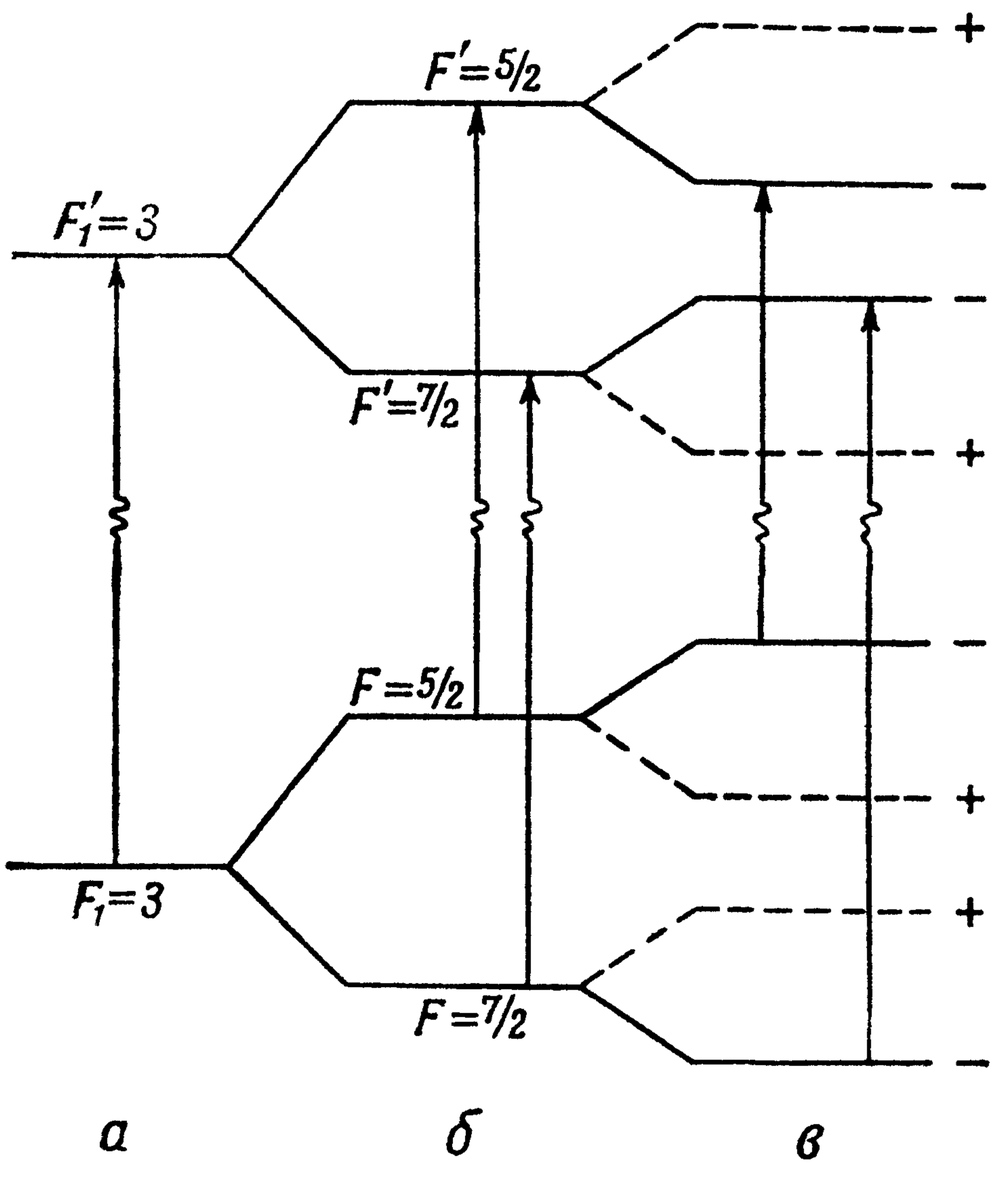
Между магнитным моментом водорода и моментом азота имеется взаимодействие, которое выражается равенствами (8.15б). Несколько большее взаимодействие имеет место между моментами ядер водорода, причем величина этого взаимодействия меняется при изменении ориентации I_H по отношению к J или F_1. Это взаимодействие имеет вид [1040]

$$W = \frac{3}{4}\frac{g_I^2\mu_n^2}{r^3}\left(I_z^2 - \frac{5}{4}\right), \tag{8.46}$$

где I_z — составляющая I_H по оси симметрии молекулы, а r — расстояние между ядрами водорода. Когда K не кратно 3, $I_H = {}^1/_2$ и $I_z^2 = {}^1/_4$ для всех состояний сверхтонкой структуры, так что изменений энергии, согласно выражению (8.46), происходить не будет. Однако если K кратно 3, то $I = {}^3/_2$ и выражение (8.46) принимает вид [1040]

$$\Delta W_{I_H=\frac{3}{2}} = \frac{3}{4}\frac{g_I^2\mu_n^2}{r^3}\left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1\right]\frac{4(\mathbf{I}\cdot\mathbf{F}_1)^2 + 2(\mathbf{I}\cdot\mathbf{F}_1) - 5F_1(F_1+1)}{2F_1(F_1+1)(2F_1-1)(2F_1+3)} \times$$
$$\times \frac{6(\mathbf{F}_1\cdot\mathbf{J})^2 - 3(\mathbf{F}_1\cdot\mathbf{J}) - 2F_1(F_1+1)J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)}. \tag{8.47}$$

Коэффициент $3g_I^2\mu_n^2/4r^3$ для атомов водорода в молекуле NH_3 равен 20,7 *кгц*, и, следовательно, спин-спиновое взаимодействие такого вида может быть обнаружено только в радиоспектроскопии с максимальным разрешением.



Фиг. 52. Сверхтонкая структура инверсионного перехода 3,1 молекулы аммиака. Квантовые числа равны $J=3$, $K=1$, $F_1=|\mathbf{J}+\mathbf{I}_N|=3$, $I_н=1/2$; *а*—уровни энергии, соответствующей только инверсии и квадрупольной связи ядра N^{14}; *б*—учет магнитного взаимодействия с ядрами водорода, которое одинаково для двух вырожденных K-состояний, *в*—учет эффекта сверхтонкого удвоения, обусловленного моментами ядер водорода. Показаны только наиболее интенсивные переходы сверхтонкой структуры. Пунктирные линии соответствуют переходам, запрещенным согласно принципу Паули.

Вращение молекулы NH_3 создает магнитное поле, взаимодействующее с моментами атомов водорода. Так как атомы водорода не расположены на оси молекулы, то необходимо рассматривать полное тензорное выражение (8.42), описывающее $(\mathbf{I}\cdot\mathbf{J})$-взаимодействие. Из соображений симметрии можно сразу найти главные оси тензора (8.42). Одной из главных осей является ось симметрии молекулы, которую мы обозначим через z; другую ось, проходящую перпендикулярно z через ядро,— буквой x, а направление, перпендикулярное осям x и z, — буквой y. Вращение молекулы вокруг каждой из осей x, y и z создает разные магнитные поля, что дает различную энергию $(\mathbf{I}\cdot\mathbf{J})$-взаимодействия. Если по отношению к этим главным осям диадик $\mathfrak{A}$ из равенства (8.42) записать в виде $\alpha\mathbf{ii}+\beta\mathbf{jj}+\gamma\mathbf{kk}$, то энергия трех ядер водорода, обусловленная вращением молекулы при $K\neq 1$, равна (Гюнтер-Мор, Таунс и Ван-Флек [1048])

$$\Delta W_{\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}}=$$

$$=\left[\alpha+\beta+\frac{(\gamma-\alpha-\beta)\,K^2}{J(J+1)}\right]\mathbf{I}_H\cdot\mathbf{J}. \quad (8.48)$$

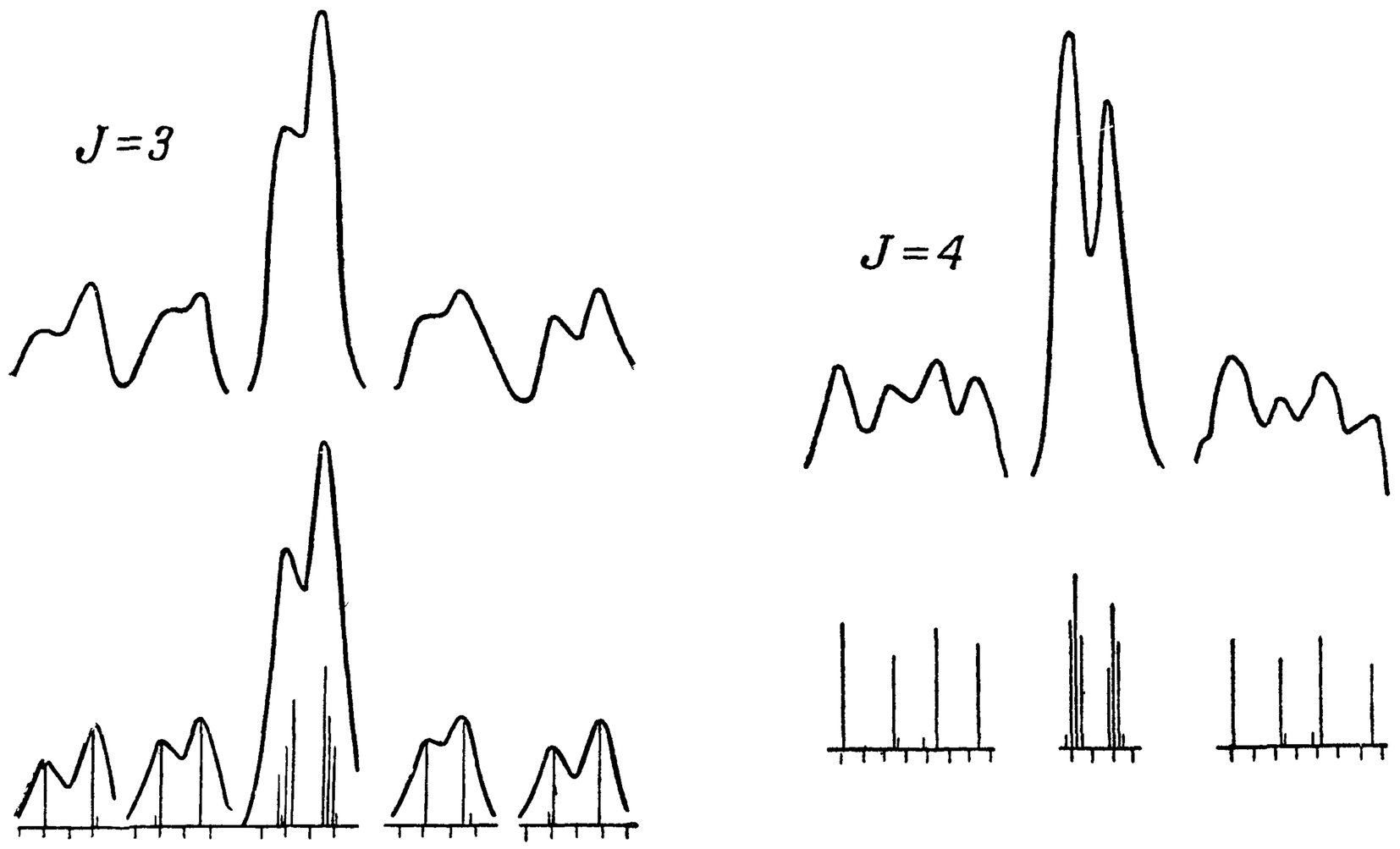
Здесь величина $\mathbf{I}_H\cdot\mathbf{J}=\mathbf{I}_H\cdot\mathbf{F}_1\mathbf{F}_1\cdot\mathbf{J}/F_1(F_1+1)$ может быть определена из векторной модели.

Спин ядра водорода может быть ориентирован по отношению к F_1, так же как и в квантовой механике, причем образуется полный момент $F=F_1+I,\ F_1+I-1,\ \ldots,\ |F_1-I|$. При этом справедливы обычные правила отбора $\Delta F_1=0,\ \pm 1$ и $\Delta F=0,\ \pm 1$ и соотношения интенсивностей (6.6). Теоретический спектр вместе с экспериментальным спектром, полученным на спектроскопе с молекулярным пучком, который обладает большой разрешающей силой (Гордон, Цайгер и Таунс [1040]), приведен на фиг. 51. Можно убедиться, что максимальное расщепление инверсионной линии 3,3, связанное с возмущением вида (8.48), имеет величину порядка 60 *кгц* и, следовательно, эти эффекты могут быть обнаружены только при более высоком разрешении, чем дают обычные радиоспектроскопы.

Если $K=1$, то возможно сверхтонкое удвоение. Небольшое удвоение обусловливается спин-спиновым взаимодействием между ядром азота и ядрами водорода, которое было рассмотрено в § 6. Даже если $I_H=1/2$, то взаимодействие в 2 раза больше, чем это следует из (8.16), ибо здесь учитываются три протона, а не один [1048]. Добавочное удвоение вызывается изменением величины $(\mathbf{I}_H\cdot\mathbf{J})$-взаимодействия в зависимости от ориентации. Когда $K=1$, распределение спина ядра водорода оказывается подобным распределению спина электрона на фиг. 49. Если $\mathbf{I}_H$

имеет определенную ориентацию по отношению к **J**, то из фиг. 49, а также из различия магнитного взаимодействия в направлении x и y следует, что два до сих пор вырожденных уровня с одинаковым K имеют неравную энергию.

Схема уровней энергии молекулы NH_3 для инверсионного перехода 3,1 и определенного значения F_1 дана на фиг. 52. Без сверхтонкого удвоения наиболее интенсивные переходы не включали бы изменения магнитной энергии (ср. фиг. 52, *б*). Инверсионные переходы происходят между различными



Ф и г. 53. Структура и сверхтонкое удвоение спектра для инверсионных переходов $J=3$, $K=1$ и $J=4$, $K=1$ молекулы $N^{14}H_3$.

Кривые в верхней части фигуры соответствуют экспериментально наблюдавшемуся спектру; внизу приведены теоретические кривые. Частота растет слева направо, причем каждое деление равно 60 *кгц* (Гюнтер-Мор, Уайт, Шавлов, Гуд и Колс [1047]).

компонентами двух уровней K-типа, и поэтому энергия сверхтонкого удвоения при $F = {}^7/_2$ прибавляется к частоте перехода, а при $F = {}^5/_2$ вычитается, создавая заметное удвоение. Уровни, указанные на фиг. 52, *в* пунктиром, запрещены для $J = 3$, так как ядра водорода следуют статистике Ферми — Дирака (более подробно см. гл. 3, § 4). Уровни со знаком минус антисимметричны по отношению к перестановке двух ядер водорода; уровни со знаком плюс симметричны по отношению к этой операции. Для $J = 4$ или для любой другой четной величины J симметрия уровней оказывается обратной, и уровни, изображенные пунктиром на фиг. 52, *в*, разрешены, а уровни, изображенные сплошными линиями, запрещены (ср. стр. 75).

Сверхтонкая структура инверсионных линий аммиака 3,1 и 4,1 показана на фиг. 53, где сверхтонкое удвоение достаточно хорошо выражено. Изменение относительной интенсивности в дублетах при переходе от $J = 3$ к $J = 4$ связано, как это было отмечено выше, с изменением статистики уровней. Величина сдвига энергии для каждого уровня вследствие взаимодействия этого типа дается выражением вида [1048]

$$\Delta W = \pm (\beta - \alpha)\, \mathbf{I}_H \cdot \mathbf{J} = \pm (\beta - \alpha)\, \frac{(\mathbf{F}_1 \cdot \mathbf{I})\,(\mathbf{F}_1 \cdot \mathbf{J})}{F_1 (F_1 + 1)}\,. \qquad (8.49)$$

Если магнитное взаимодействие одинаково для направлений x и y, то $\beta - \alpha = 0$ и удвоение исчезает.

В случае молекулы аммиака $\beta - \alpha = -14{,}4$ *кгц*. Исходя из этой величины и $(\mathbf{I}_H \cdot \mathbf{J})$-взаимодействия вида (8.48) для водорода в инверсионных линиях, для которых $K \neq 1$, получаем $\alpha = -1$ *кгц*, $\beta = -16$ *кгц* и $\gamma = -19$ *кгц*. Как и для C_I, в молекуле H_2 постоянные $(\mathbf{I} \cdot \mathbf{J})$-взаимодействия отрицательны, что указывает на заметное скольжение валентных электронов при вращении ядер водорода в молекуле NH_3.

Глава 9

СВЯЗЬ ПОСТОЯННЫХ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СО СТРОЕНИЕМ МОЛЕКУЛ И МОМЕНТАМИ ЯДЕР

Сверхтонкая структура в молекулярных спектрах может быть вычислена с большой точностью, если известны: вращательное состояние молекулы, спин ядра, создающего сверхтонкую структуру, и коэффициенты связи между молекулой и ядром. Коэффициенты связи зависят как от магнитного или электрического квадрупольного момента ядра, так и от различных свойств молекулы. Цель настоящей главы — подробно изучить зависимость постоянных сверхтонкой структуры от строения молекул с тем, чтобы показать, как они могут быть определены теоретически или же, если они измерены, как можно получить данные о структуре молекул и моментах ядер. Для большинства молекул сверхтонкая структура, связанная с квадрупольным моментом ядра, играет заметно большую роль, чем сверхтонкая структура, обусловленная магнитными моментами. Поэтому мы начнем с рассмотрения квадрупольной связи.

§ 1. ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ О КВАДРУПОЛЬНОЙ СВЯЗИ

Квадрупольная связь eqQ может быть определена из измерений сверхтонкой структуры. Квадрупольный момент ядра Q является свойством самого ядра, зависящим от его состояния, и может считаться постоянным, так как ядра почти всегда находятся в своем основном состоянии. Знак и величина Q могут быть очень грубо определены только для некоторых ядер (Таунс, Фоли и Лоу [348] и Рейнуотер [542]), а современное знание ядерной структуры позволяет (на основе теории ядер) сделать только весьма приближенную оценку Q. Величина e — заряд протона, а q, или $(\partial^2 V/\partial z^2)_{\text{ср.}}$, — характеристика молекулы, зависящая от распределения зарядов внутри молекулы. Хотя q не может быть вычислено непосредственно, однако Таунс и Дейли показали [259, 448], что для некоторых молекул можно достаточно точно оценить величину q. При этом, исходя из молекулярной постоянной связи eqQ, можно найти Q. Иногда ее можно также приблизительно определить при помощи оптических спектров атомов или (с бóльшей точностью) радиочастотной спектроскопии с использованием атомных пучков. Если величина Q для данного ядра известна, то, поскольку квадрупольная связь позволяет непосредственно измерить для данного ядра вторую производную от потенциала, связанного с молекулярными зарядами, можно определить распределение электронов в различных молекулах.

§ 2. КВАДРУПОЛЬНАЯ СВЯЗЬ В АТОМАХ

Прежде чем подробно обсуждать связь между величиной q и молекулярной структурой, а также определение постоянных квадрупольной связи в молекулах, мы рассмотрим более простой случай атома. Большинство электронов в атомах расположено группами в виде замкнутых оболочек, соответствующих сферическому распределению заряда. Эти сферические оболочки создают в месте нахождения ядра поле, в среднем равное

нулю, и поэтому не дают вклада в величину q (поскольку при вычислении q плотность заряда внутри ядер не учитывается; см. гл. 5). Кроме сферических оболочек, у атома может быть один или несколько валентных электронов. Рассмотрим атом только с одним валентным электроном, тогда из (5.43) имеем

$$q_J = e \int \psi_{JJ}^* \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \psi_{JJ}\, d\tau. \tag{9.1}$$

Если электрон находится в центральном поле, то ψ может быть разбита на множители, один из которых зависит от r, а другой является сферической гармонической функцией углов. Угловая часть интеграла в (9.1) равна $-2l/(2l+3)$, так что

$$q_J = -\frac{2le}{2l+3}\left(\frac{1}{r^3}\right)_{\text{ср.}}, \tag{9.2}$$

где l — орбитальный момент количества движения, e — заряд электрона, а $(1/r^3)_{\text{ср.}}$ — среднее значение $1/r^3$, причем r — расстояние между ядром и электроном. Выражение (9.2) не учитывает спина электрона, который в реальном атоме играет существенную роль. Однако в соответствующем случае для молекулы, который и представляет основной интерес в настоящей главе, спином можно пренебречь.

Для водородоподобных волновых функций значение $(1/r^3)_{\text{ср.}}$ определяется выражением (5.13б). Однако радиальная волновая функция для атомов известна недостаточно хорошо, и поэтому величина $(1/r^3)_{\text{ср.}}$ обычно не может быть найдена с большой точностью. К счастью, $(1/r^3)_{\text{ср.}}$ связано с другими величинами, которые можно измерить спектроскопически, а по ним найти значение $(1/r^3)_{\text{ср.}}$. Таким образом, используя дублетное расщепление сверхтонкой структуры $\Delta\nu$ и выражение (5.13а), получаем

$$q_J = q_{nl} = -\frac{2l-1}{l+1} q_{nl0} = -\frac{2le\Delta\nu}{Z_i R\alpha^2 a_0^3 \left(l+\frac{1}{2}\right)(2l+3)}, \tag{9.3}$$

где Z_i — эффективное значение Z, приблизительно равное для тяжелых атомов заряду ядра Z минус 4 вследствие наличия p-электронов (о более точных значениях Z_i см. работу Барнеса и Смита [1000]). Величины q_{nll} и q_{nl0} определены после равенства (9.6).

В случае когда известно ядерное гиромагнитное отношение g_I и соответствующая магнитная сверхтонкая структура, неопределенность эффективной величины Z может быть устранена, поскольку магнитная сверхтонкая структура зависит непосредственно от $(1/r^3)_{\text{ср.}}$ [ср. (5.51)]. Тогда

$$q_J = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)_{\text{атомн.}} = -\frac{aeMJ(J+1)}{g_I \mu_0^2 m (l+1)(2l+3)}, \tag{9.4}$$

где e, m — соответственно заряд и масса электрона, μ_0 — магнетон Бора, M — масса протона, J — полный момент количества движения электрона, a — параметр сверхтонкой структуры, определенный так, что энергия магнитного взаимодействия между ядром и электроном равна $a(\mathbf{I}\cdot\mathbf{J})$.

Значения Z_i и $(1/r^3)_{\text{ср.}}$ для валентных p-электронов ряда атомов были получены Барнесом и Смитом [1000] по данным атомных спектров. В табл. 34 приведены эти и другие значения $(1/r^3)_{\text{ср.}}$, полученные интерполяцией. В этой таблице не учитываются различные релятивистские эффекты, которые малы для $Z<65$, но для более тяжелых атомов могут давать ошибку в значении $(1/r^3)_{\text{ср.}}$ и q, доходящую до 30% (Казимир [78]).

Хотя из выражения (9.4) можно непосредственно получить величину q_J, создаваемую электроном, движущимся в центрально-симметричном поле, однако для реального атома q_J получается с ошибкой около 10%. Это вызвано тем, что замкнутые электронные оболочки, которые мы считали сферче-

Таблица 34

Значения $(1/r^3)_{ср.}$ для валентных p-электронов в нейтральных атомах [1]) (Барнес и Смит [1000])

Li	0,26	Be	1,17	B	4,1	C	8,3	N	22,5	O	29	F	44
Na	1,65	Mg	5,2	Al	8,6	Si	15,6	P	24	S	34	Cl	48
K	3,0	Ca	7,6	Ga	24	Ge	39	As	51	e	65	Br	92
Rb	5,7	Sr	13,5	In	39	Sn	76	Sb	88	Te	101	J	121
Cs	8,7	Ba	19,2	Tl	80	Pb	108	Bi	166				

1) Все величины даны в единицах 10^{24} $см^{-3}$ Значения N взяты из работы Дусманиса [1028].

скими, слегка поляризованы валентным электроном. В результате электроны в замкнутых оболочках стремятся сдвинуться в сторону от валентных электронов, давая тем самым вклад в значение q_J в месте нахождения ядра, причем этот вклад имеет обратный знак по сравнению с той частью q_J, которая обусловлена валентными электронами. Поэтому можно считать, что замкнутые оболочки до некоторой степени экранируют ядро от поля валентных электронов.

Точные и подробные расчеты величины такого экранирования весьма затруднительны, ибо они связаны с использованием радиальных волновых функций электронов. Однако Стернхеймер, Фоли, Гольдман и др. [568, 891, 1112] нашли для многих атомов приближенные поправки, учитывающие экранирование. Для основного состояния поправка к (9.3) или (9.4) уменьшает величину q_J примерно на 10%. С другой стороны, для электрона в возбужденном состоянии или для заряда, расположенного вдали от ядра на расстоянии порядка атомного радиуса, может появиться «антиэкранирование», т. е. «экранировка» может увеличить значение q_J (Фоли, Стернхеймер и Тико [1037] и Стернхеймер [1112]). Таким образом, вклад в значение q в месте нахождения ядра, вносимый зарядом, расположенным на расстоянии одного или двух ангстрем, может быть увеличен примерно в 10 раз главным образом за счет поляризации и изменения в распределении p-электронов, окружающих ядро.

Возмущение валентными электронами замкнутых электронных оболочек может, кроме того, влиять на магнитную сверхтонкую структуру в атомах. Однако этот эффект заметно меньше, чем в случае квадрупольной сверхтонкой структуры (Стернхеймер [815]). Если на различных атомных орбитах находятся два или больше валентных электрона, то определение их взаимодействия с ядерным квадрупольным моментом может оказаться более сложным. Значительное число подобных случаев, а также поправок на релятивистские эффекты было рассмотрено Казимиром [78].

§ 3. КВАДРУПОЛЬНАЯ СВЯЗЬ В МОЛЕКУЛАХ. ОБЩИЕ СООБРАЖЕНИЯ

Величина q в месте нахождения ядра в молекуле определяется следующими факторами:

1) валентными электронами рассматриваемого ядра или атома;

2) искажением формы замкнутых электронных оболочек, окружающих ядро;

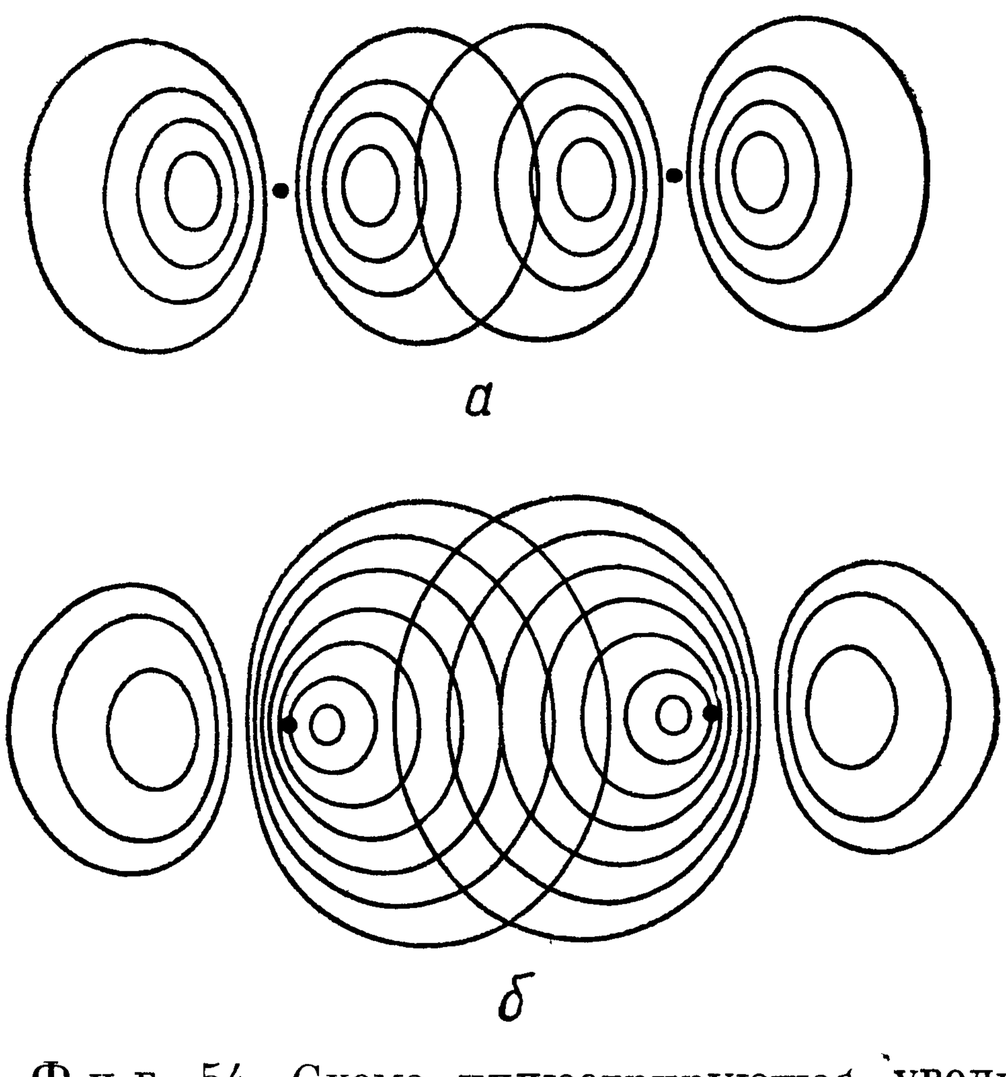
3) распределением зарядов, соседних атомов или ионов, т. е. зарядов, расположенных далеко за пределами атомного радиуса.

С первого взгляда может показаться, что третий фактор является единственным, который отличается от случая атома. Однако связи в молекулах настолько сильно изменяют вид волновых функций (или распределение) валентных электронов, что от простого случая атома больше всего будет отличаться первый фактор.

Чтобы определить вклад валентных электронов, рассмотрим сначала атом с одним валентным электроном, расположенным вне замкнутой оболочки. В случае атома этот электрон находился бы в определенном состоянии, которое соответствует атомной волновой функции ψ_{nlm}. В молекуле эта волновая функция будет видоизменена, причем, возможно, значительно, но она может быть представлена в виде разложения по атомным волновым функциям:

$$\psi = \sum_{nlm} a_{nlm}\psi_{nlm}. \tag{9.5}$$

В некоторых случаях наибольший член в этом разложении может быть довольно хорошо определен из молекулярной структуры. Одиночная связь между двумя атомами включает только члены с $m = 0$. Если связь является ковалентной, то в качестве первого приближения для выражения (9.5) можно предположить, что электрон полностью находится в состоянии с наинизшей энергией для обоих связанных атомов, так как заметная часть энергии молекулярной связи обычно идет на увеличение коэффициентов при более высоких возбужденных состояниях. В каждом атоме связь осуществляется одним электроном, так что, хотя любой электрон имеет вероятность нахождения у определенного атома, равную $^1/_2$, в среднем на орбите у каждого атома находится один электрон (большей частью тот же, который находился у атома до того, как атом был связан в молекуле).



Фиг. 54. Схема, иллюстрирующая увеличение перекрытия и обменного интеграла при гибридизации.

а—перекрытие двух *p*-функций; *б*—перекрытие двух (*s*—*p*)-гибридных функций. Линии на фигуре представляют собой «уровни равной электронной плотности» для атомных волновых функций.

Энергия связи обусловлена частичным перекрытием волновых функций обоих атомов, что дает обменную энергию. Эта обменная энергия является типичным квантовомеханическим эффектом, который зависит от электростатического взаимодействия и который возрастает, если волновые функции совпадают или перекрываются более сильно (ср. Паулинг [149]). На фиг. 54 показано перекрытие двух $2p$-волновых функций для состояний $n = 2$, $l = 1$ в случае двух атомов. Это перекрытие может очень значительно увеличиться, если предположить, что выражение (9.5) включает также небольшую часть $2s$-волновых функций. Волновые функции s- и p-типов вычитаются с одной стороны атома, но с другой стороны (со стороны связи) они складываются, существенно увеличивая волновые функции в области между атомами. Перекрытие и соответственно обменная энергия связи увеличиваются до тех пор, пока связь не приобретает s-характер, примерно на 25% ($a_{200}^2 \approx {}^1/_4$). Наличие максимальной обменной энергии не обязательно означает выполнение для связи условия наинизшей энергии, ибо энергия может идти на возбуждение атома, которое соответствует волновым функциям смешанной (или гибридной) связи. Смешение, или гибридизация, p- и d-волновых функций приведет к такому же увеличению обменной энергии, но гибридизация p-функции с другой p-функцией или с f-функцией не даст этого увеличения, так как обе функции, обладая одинаковой симметрией, будут складываться или вычитаться с обеих сторон атома. Таким образом, второе

приближение для точного выражения (9.5) получается путем прибавления «разумного количества» атомных p-функций, если основное атомное состояние соответствует s-функции, или путем прибавления наинизшей возможной s- или d-функции, если основное состояние атома является p-состоянием. «Разумное количество» можно определить с помощью ряда удобных, но не очень точных методов (обсуждение этого вопроса см. в работе Дейли и Таунса [1024]).

Выражение (9.5), естественно, должно давать вероятность $\sim 1/2$ для нахождения электрона на соответствующей орбите соседнего атома, с которым образована рассматриваемая связь. Это приводит к наличию большого числа атомных волновых функций с довольно большими n и l, которые тем не менее имеют значительно меньшие коэффициенты a_{nlm} по сравнению с наинизшим атомным уровнем энергии для атома, который мы рассматриваем.

Величина q может быть получена из волновых функций, поскольку q определяется выражением

$$q = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)_{\text{ср.}} = e\int \psi^* \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\right)\psi\, d\tau.$$

Используя (9.5), получаем

$$q = \sum_{nlm} |a_{nlm}|^2 q_{nlm,\, nlm} + \sum_{nlm,\, n'l'm'} a_{nlm} a^*_{n'l'm'} q_{nlm,\, n'l'm'}, \qquad (9.6)$$

где

$$q_{nlm,\, n'l'm'} = e\int \psi_{nlm}\left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\right)\psi^*_{n'l'm'}\, d\tau,$$

а вторая сумма берется по всем неодинаковым индексам nlm и $n'l'm'$, ибо все члены, для которых $n = n'$, $l = l'$ и $m = m'$, включены в первую сумму. Поскольку ψ_{nlm} является атомной волновой функцией, ее изменение в зависимости от угла будет выражаться сферической функцией, как в (5.2), и величина $q_{nlm,\, n'l'm'}$ окажется равной нулю, за исключением случаев, когда $m = m'$, и либо $l = l' \neq 0$, либо $l = l' \pm 2$. Таким образом, большое число членов второй суммы в выражении (9.6) будет равно нулю.

Величины $q_{nlm,\, nlm}$ в выражении (9.6), которые для краткости можно обозначить через q_{nlm} и которые являются просто значениями q для каждого атомного состояния, умножаются на $|a_{nlm}|^2$, т. е. на относительный вес соответствующего атомного состояния в молекулярной волновой функции. Для s-состояния ($l = 0$) q_{n0m} всегда равно нулю, но для $l \neq 0$ величина q_{nlm} очень быстро уменьшается с увеличением n или l, так как в этих состояниях электрон находится вблизи ядра меньшее время. Основной член в первой сумме выражения (9.6) обычно соответствует состоянию с наименьшим возможным n, причем это вызвано не только тем, что вследствие энергетических соображений амплитуда a_{nlm} этой волновой функции велика, но также и тем, что величина q_{nlm} для этого состояния заметно больше, чем для состояний с более высокой энергией. Это можно показать для наиболее общего случая, когда величина m (проекция l на ось) равна нулю.

Величина q_{nl0} для атомной волновой функции отличается от рассмотренной выше величины q_J, у которой $m = l$, множителем $-(l+1)/(2l-1)$. Для водородоподобных волновых функций вычисление $(1/r^3)_{\text{ср.}}$ дает

$$q_{nl0} = \frac{2l(l+1)e}{(2l-1)(2l+3)}\left(\frac{1}{r^3}\right)_{\text{ср.}} = \frac{4Z^3}{n^3 a_0^3 (2l-1)(2l+1)(2l+3)}. \qquad (9.7)$$

В табл. 35 приведены относительные величины q_{nl0} для различных состояний nl, которые вычислены по (9.7) для водородоподобного случая и которые сравниваются с аналогичными величинами, полученными из расщепления тонкой структуры и (9.3). Вследствие зависимости от n

Таблица 35

Относительные значения $q_{nl0}=\partial^2 V/\partial z^2{}_{n,\,l,\,m=0}$ для различных атомных состояний[1])

Электронное состояние	Атом	Величина q_{nl0}, полученная из тонкой структуры, CGSE	Относительная величина q_{nl0} [по равенству (9.7)][2])	Состояние, по отношению к которому определялась величина q_{nl0}
$5p$	J	$-45\cdot10^{15}$	1,00	
$5d$	Cs	$-0,31\cdot10^{15}$	0,14	
$5f$	Cs		0,048	
$6p$	Cs	$-3,4\cdot10^{15}$	0,58	По отношению к $5p$-состоянию
$6d$	Cs	$-0,16\cdot10^{15}$	0,08	
$6f$	Cs		0,028	
$7p$	Cs	$-1,1\cdot10^{15}$	0,36	
$7d$	Cs	$-0,09\cdot10^{15}$	0,05	
$2p$	F	$-21\cdot10^{15}$	1,00	
$3p$	Na	$-0,7\cdot10^{15}$	0,30	По отношению к $2p$-состоянию
$4p$	Na	$-0,2\cdot10^{15}$	0,12	

1) Весьма большой эффект экранирования виден из сравнения третьего и четвертого столбцов.

2) Предполагались водородоподобные волновые функции и отсутствие экранировки.

и экранирования, которое изменяет величину Z, значение q_{nl0} для $5p$-состояния иода в 14 раз больше соответствующего значения для $6p$-состояния цезия. Аналогично значение q_{nl0} для $6p$-состояния цезия заметно больше, чем для других состояний цезия, причем наиболее заметные разности в значении q_{nl0} соответствуют изменению l, а также вытекающему отсюда большому изменению в экранировке. Хотя измерения тонкой структуры для атомов F и Na значительно менее полны, из табл. 35 видно, что даже для этих легких атомов, у которых эффект экранировки менее значителен, величина q очень быстро уменьшается с ростом n или l.

Хотя большинство членов во второй сумме в выражении (9.6) равно нулю, необходимо учесть члены, для которых $m=m'$, а $l=l'\neq 0$ или $l=l'\pm 2$. «Интегралы с перекрестными произведениями» $q_{nlm,\,n'l'm'}$ нельзя оценить точно, но они быстро уменьшаются с ростом n, l, n' или l'. Кроме того, они обычно мало существенны, так как коэффициенты $a_{nlm}\cdot a^*_{n'l'm'}$ малы. Если, например, p-функция является наибольшей составляющей в молекулярной волновой функции, то можно ожидать, что перекрестные члены, включающие ее амплитуду a_{n1m}, будут также самыми большими. Единственными членами этого вида будут члены, включающие смесь p-состояний с другими p- и f-состояниями. Однако проведенное выше рассмотрение процесса гибридизации показало, что гибридизация p-функции с какой-либо другой p- или f-функцией будет мала, поскольку она слабо содействует уменьшению энергии связи. В общем случае гибридизации p-функции с s- или d-функциями получаются только нулевые перекрестные члены, включающие a_{n1m}, ибо при этом $l\neq l'\pm 2$. Однако в некоторых особых случаях эти перекрестные члены могут дать существенный вклад в величину q.

Для большинства типов связи вклад, который дают в q соседние атомы и ионы, много меньше вклада валентных электронов. Предположим, например, что соседний ион со средним зарядом, равным поло-

вине заряда электрона, находится на обычном расстоянии 2,0 Å от интересующего нас ядра. Это даст величину $\partial^2V/\partial z^2$ или q, равную только $3\cdot10^{13}$ CGSE.

Соседний ион нарушает распределение электронов относительно ядра, причем это касается и электронов в замкнутых оболочках. Такое искаженное распределение электронов в свою очередь дает свой вклад в q, который является упомянутым выше «антиэкранирующим эффектом» (см. стр. 212). Расчеты и эксперимент показывают, что это возмущение может увеличить вклад в значение q от соседнего иона примерно в 10 раз (Фоли, Стернхеймер и Тико [1037]). Поэтому величина q, обусловленная ионом отмеченного выше типа, может возрасти до $3\ 10^{14}$ CGSE. Однако, как следует из табл. 35, это меньше 2% от величины, связанной с наличием p-электронов для атомов J и F. Поэтому квадрупольными эффектами, связанными с соседними ионами или с возмущением окружающих ядро сферических электронных оболочек, можно во многих случаях пренебречь.

Таким образом, в большинстве случаев единственный вклад в q дают валентные p-электроны, соответствующие наименьшей энергии. Этот вклад может быть очень просто записан в виде $|a_{n1m}|^2 q_{n1m}$, где $|a_{n1m}|^2$ — статистический вес p-функции в разложении вида (9.5), а q_{n1m} — величина q для данного атомного состояния. Тем не менее имеются случаи, для которых вклад валентных электронов в q очень мал, и тогда приходится учитывать некоторые из небольших и добавочных (усложняющих) членов, рассмотренных ранее. Несколько таких случаев будет рассмотрено ниже.

§ 4. МЕТОД РАСЧЕТА ВЕЛИЧИНЫ q ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ

Чтобы оценить величину q в месте расположения данного ядра с помощью приближения, рассмотренного выше, необходимо учитывать вклад только от электронов, находящихся на валентных орбитах, причем этот вклад берется в виде суммы $\sum |a_{nlm}|^2 q_{nlm}$. Проиллюстрируем этот метод на примерах.

Сначала рассмотрим величину $\partial^2V/\partial z^2$ в месте нахождения ядра In в двухатомной молекуле InCl и выберем направление z вдоль оси молекулы. Атом In имеет три валентных электрона и основное состояние $5s^25p$. Атом Cl имеет семь валентных электронов и основное состояние $3s^23p^5$. Первое приближение для структуры молекулы InCl может быть представлено в виде двух атомов, находящихся, по существу, в основном атомном состоянии и связанных друг с другом ковалентной связью (используются p-функции каждого атома). Такую связь можно было бы назвать p_σ-связью, причем σ просто означает, что $m=0$. Волновые функции для двух электронов, которые образуют связь, можно приблизительно написать в виде

$$\psi=\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{510})_{\mathrm{In}}+\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{310})_{\mathrm{Cl}}, \tag{9.8}$$

где индексы In и Cl обозначают атомные волновые функции In и Cl соответственно. Если выразить $(\psi_{310})_{\mathrm{Cl}}$ через волновые функции атома индия, то это разложение содержало бы большое число малых членов, соответствующих высшим возбужденным уровням, которые, по существу, не дают вклада в q в месте расположения ядра In. Однако первый член в (9.8) дает для каждого электрона связи величину $(1/\sqrt{2})^2 q_{510}$, т. е. q_{510} для двух электронов связи. Имеются, кроме того, два валентных s-электрона, но так как для них $q_{n00}=0$ и их вклад в связь равен нулю, то они не учитываются. Поэтому первое (и очень грубое) приближение к молекулярной структуре предполагает, что имеется один избыточный p-электрон

около ядра In с $m=0$, и что $q_{\mathrm{In}}=q_{510}$. Величина q_{510} может быть рассчитана из атомной тонкой структуры атома In с помощью выражения (9.3) или, более точно, из магнитной сверхтонкой структуры с помощью (9.4). В обоих случаях следует отметить, что эти выражения приводят к равенству $q_J=q_{n11}=-\frac{1}{2}q_{n10}$. Вообще значения q для различных m даются равенством

$$q_{nlm}=q_{nl0}\left[1-\frac{3m^2}{l(l+1)}\right]. \tag{9.9}$$

Аналогично определяется вклад в q_{310} от электронов связи для ядра Cl, но, кроме того, имеются еще величины $2q_{311}$ и $2q_{3,1,-1}$ от четырех валентных электронов, не участвующих в связи. Из (9.9) следует $q_{311}=q_{3,1,-1}=-\frac{1}{2}q_{310}$, так что полная величина q_{Cl} равна

$$q_{\mathrm{Cl}}=q_{310}+2q_{311}+2q_{3,1,-1}=-q_{310}. \tag{9.10}$$

Можно считать, что, в то время как атом In имеет один избыточный p-электрон, ориентированный вдоль оси, у атома Cl имеется недостаток одного p-электрона, что дает отрицательный знак в (9.10).

Отметим, что любой из двух атомов In и Cl, связанных одиночной ковалентной связью, имел бы примерно одну и ту же величину q, указанную выше. Однако если эти атомы связаны в молекуле ионной связью, то положение будет иным. Рассмотрим, например, молекулу NaCl, которую мы сначала будем приближенно рассматривать как полностью ионную молекулу $\mathrm{Na^+Cl^-}$. В этом случае атом хлора окружен замкнутой сферической электронной оболочкой, причем конфигурация основного состояния будет $3s^2\,3p^6$ и поэтому использованное нами приближение дает $q_{\mathrm{Cl}}=0$. Ион $\mathrm{Na^+}$ также имеет замкнутую электронную конфигурацию и $q_{\mathrm{Na}}=0$.

Ионный характер связей и гибридизация. Возникает вопрос, является ли на самом деле связь в молекуле InCl ковалентной, как это до сих пор предполагалось, или же она носит ионный характер, как в случае молекулы NaCl. В действительности она должна быть промежуточной между этими двумя случаями, и такую промежуточную связь целесообразно рассматривать как наложение ионной и ковалентной связей или же как своего рода резонирование между двумя различными типами связи. Если относительный вес ионной связи в реальной структуре InCl равен x, а относительный вес чистой ковалентной связи равен $1-x$, то вклад связи каждого типа в величину q будет выражаться величиной относительного веса, умноженного на значение q для данного чистого вида связи. Поэтому

$$\begin{aligned} q_{\mathrm{In}}&=(1-x)\,q_{510}+(x)\,0=(1-x)\,q_{510},\\ q_{\mathrm{Cl}}&=-(1-x)\,q_{310}+(x)\,0=-(1-x)\,q_{310}. \end{aligned} \tag{9.11}$$

Метод определения относительного веса $1-x$ для ковалентной связи будет рассмотрен ниже.

Множитель при $-q_{510}$ или $-q_{310}$ в выражении (9.11) представляет относительное число несбалансированных p-электронов U_p, ориентированных вдоль данной связи[1]). Таким образом, для атома In в InCl имеем $U_p=-(1-x)$, а для атома Cl имеем $U_p=1-x$. Возможно, конечно, существование ряда p-электронов, влияние которых, как в случае $\mathrm{Cl^-}$, взаимно компенсируется и $U_p=0$. Для всякого вида связи суммарное влияние валентных p-электронов может быть выражено через число несбалансированных p-электронов U_p, ориен-

[1]) Более логично назвать величиной U_p множитель при q_{510}, а не при $-q_{510}$, но сделанное выше определение имеет то преимущество, что оно справедливо в общем случае.

тированных вдоль направления связи. Постоянная квадрупольной связи в $-U_p$ раз больше величины связи для одного p-электрона или же равна $-U_p eq_{n10} Q$.

Рассмотрим теперь постоянную квадрупольной связи атома Cl^{35} для нескольких молекул, приведенных в табл. 36. Из малой величины квадрупольной постоянной молекулы NaCl вытекает, что эта молекула должна обладать существенно ионной связью. Связь в молекуле TlCl также должна быть в значительной степени ионной, хотя и не в такой мере, как в NaCl. Оставшиеся из приведенных молекул обладают связью, природа которой в основном ковалентна. Величина eqQ для молекулы FCl ненормально высока, так как связь в этой молекуле частично носит ионный характер, но с атомом хлора, несущим положительный заряд вместо отрицательного, так как атом фтора более электроотрицателен (т. е. больше стремится притянуть электроны), чем атом Cl. У иона Cl^+ в валентной оболочке не хватает двух p-электронов и, кроме того, электроны на p_σ-орбите. ($m=0$) также могут перейти к атому F. С двумя недостающими p_σ-электронами Cl^+ будет иметь величину $q=-2q^+_{310}$. Знак плюс поставлен у величины q_{310} с тем, чтобы отметить, что q_{310} для Cl^+ может слегка отличаться от значения q_{310} для нейтрального атома Cl.

Таблица 36

Постоянные квадрупольных связей атома Cl^{35} для некоторых молекул

Молекула	eqQ, *мггц*
Cl (атомарный)	$-109{,}6$ ($-eq_{310}Q$)
FCl	-146
JCl	$-82{,}5$
CH_3Cl	$-74{,}8$
ClCN	$-83{,}3$
TlCl	$-15{,}8$
NaCl	<1

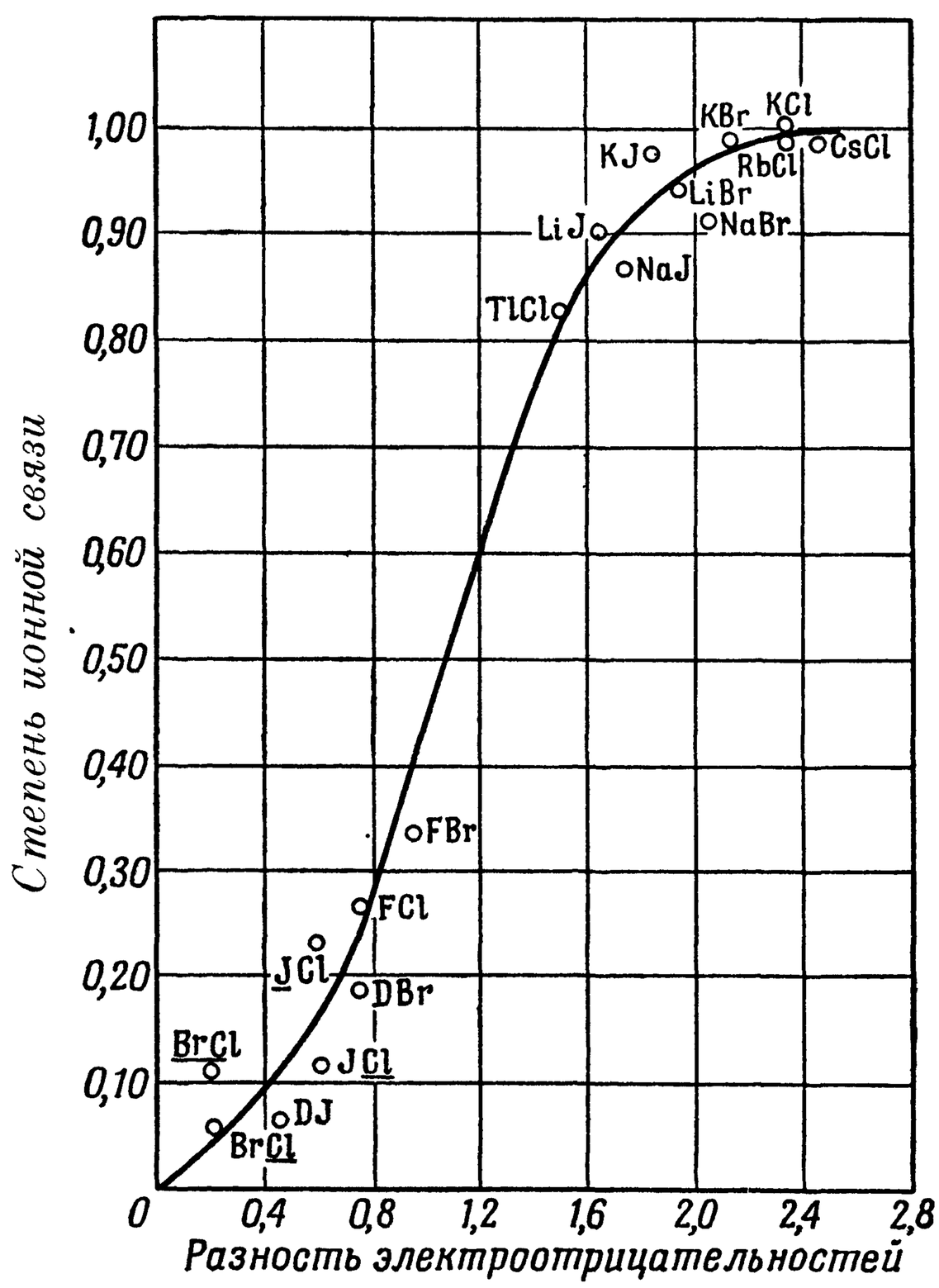
В большинстве случаев, когда атом Cl образует полностью ковалентную связь, значение постоянной квадрупольной связи близко к -80 *мггц*, что заметно меньше значения $-109{,}6$ *мггц* для величины $eq_{310}Q$ в случае атомарного Cl. Молекула JCl является примером случая, когда известно, что молекула обладает связью, носящей в значительной мере не ионный характер, но тем не менее величина постоянной квадрупольной связи для этой молекулы заметно меньше, чем для атомарного хлора. В этом и других подобного рода случаях для атома Cl должна быть учтена гибридизация связей.

Вследствие гибридизации $3p_\sigma$-орбит с некоторыми волновыми функциями $3s$-состояния следует ожидать уменьшения величины eqQ. Если в этом случае волновая функция электронов, образующих связь, содержит в себе небольшую долю s-функции, то и волновые функции тех пар электронов, которые не образуют связи, содержат в себе соответствующую часть $3p_\sigma$-функций. Благодаря этому процессу доля p_σ-функции увеличивается при наличии двух, а не одного электрона и недостаток электронов вдоль оси уменьшается. Гибридизация с долей s-функций, равной y, дает для Cl величину $U_p=1-y$. Если происходит гибридизация $3p$-орбиты с $3d$-функцией, то величина постоянной квадрупольной связи будет не уменьшаться, а увеличиваться, что дает $U_p=1+y$, где y — относительная доля $3d$-функции. Это положение совершенно отлично от гибридизации с $3s$-орбитой, ибо $3d$-орбита не занята, в то время как $3s$-орбита содержит два электрона, не участвующих в связи. В случае атома In, где U_p отрицательно, s-гибридизация увеличивает значение квадрупольной связи, давая $U_p=-1-y$, если y — доля s-функции.

Возможно также, что на квадрупольную связь атома в молекуле влияет перекрытие волновых функций данного атома с волновыми функциями атома, с которым он связан (Таунс и Дейли [448] и Шутц [1106]). К сожалению,

теоретически очень трудно точно оценить влияние перекрытия функций на постоянную квадрупольной связи. Однако, по-видимому, существуют достаточно надежные экспериментальные доказательства того, что эффект перекрытия не дает большого вклада в постоянную квадрупольной связи (Дейли и Таунс [1024]) и, следовательно, мы можем им пренебречь.

Если определены величина и тип гибридизации и степень ионной связи, то q может быть вычислено гораздо проще. Однако, к несчастью, величина гибридизации и степень ионной связи не могут быть получены раздельно из измерений только eqQ. Степень ионной связи между двумя атомами [x в (9.11)] обычно можно оценить, используя разность электроотрицательностей рассматриваемых атомов по кривой фиг. 55. Эта кривая была получена главным образом на основе значений постоянной квадрупольной связи для двухатомных молекул. После введения поправки (которая рассмотрена ниже) на гибридизацию эти постоянные дают степень ионной связи.



Фиг. 55. Зависимость степени ионной связи от разности электроотрицательностей двух связанных атомов (Дейли и Таунс [1024]).

Так как многие причины могут вызвать небольшие отклонения от кривой фиг. 55, то нельзя установить точное соответствие между степенью ионной связи и разностью электроотрицательностей. Так, присутствие трех атомов водорода вблизи атома углерода в CH_3Cl или CH_3J, по-видимому, уменьшает эффективную электроотрицательность атома углерода на несколько десятых. Междуядерное расстояние и гибридизация также изменяют степень ионной связи. Нормальные электроотрицательности различных атомов приведены в табл. 37. Горди [618] предположил, что степень ионной связи определяется простой линейной зависимостью: степень ионной связи равна половине разности электроотрицательностей. Это предположение является грубым приближением к кривой фиг. 55 и недостаточно хорошо удовлетворяет экспериментальным данным [1024].

Степень гибридизации изменяется от одной связи к другой и не подчиняется какому-либо простому правилу. В случае атомов Cl, Br и J можно считать, что имеется 15-процентная s-гибридизация для всех случаев, когда электроотрицательность рассматриваемого атома более чем на 0,25 единицы превосходит электроотрицательность того атома, с которым он связан; в противном случае гибридизация отсутствует [1024]. Если атом с помощью одиночных связей связан с одним или несколькими другими атомами, то по величине угла между связями часто можно сделать оценку степени гибридизации (ср. Паулинг [149]). Если в две или несколько эквивалентные связи входят только s- и p-орбиты, то степень s-гибридизации равна

Таблица 37

Электроотрицательности и ковалентные радиусы ряда атомов[1])

	H						
Электроотрицательность	2,2						
Радиус одиночной связи	0,30						
	Li	Be	B	C	N	O	F
Электроотрицательность	1,0	1,5	2,0	2,6	3,0	3,5	3,9
Радиус одиночной связи			0,88	0,771	0,70	0,66	0,72
Радиус двойной связи			0,76	0,665	0,60	0,55	0,62
Радиус тройной связи			0,68	0,602	0,547	0,50	
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Электроотрицательность	0,9	1,2	1,5	1,9	2,1	2,6	3,1
Радиус одиночной связи				1,17	1,10	1,04	0,99
Радиус двойной связи				1,07	1,00	0,94	0,89
Радиус тройной связи				1,00	0,93	0,87	
	K	Ca	Sc	Ge	As	Se	Br
Электроотрицательность	0,8	1,0	1,3	1,9	2,1	2,5	2,9
Радиус одиночной связи				1,22	1,21	1,17	1,14
Радиус двойной связи				1,12	1,11	1,07	1,04
	Rb	Sr	Y	Sn	Sb	Te	J
Электроотрицательность	0,8	1,0	1,3	1,9	2,0	2,3	2,6
Радиус одиночной связи				1,40	1,41	1,37	1,33
Радиус двойной связи				1,30	1,31	1,27	1,23
	Cs	Ba					
Электроотрицательность	0,7	0,9					

[1]) Величины электроотрицательности взяты из работ Хаггинса [904] и Паулинга [104] и даны в произвольных единицах. Разности электроотрицательностей выражены в электрон-вольтах. Атомные радиусы приведены, согласно Паулингу [104], и выражены в ангстремах.

$$x = \frac{\cos\theta}{\cos\theta - 1}, \qquad (9.12)$$

где θ — угол между двумя связями. Например, для $AsCl_3$ и NH_3 углы связи θ равны $98°\,25'$ и $106°\,47'$ соответственно, что дает для s-гибридизации значения 13 и 18%. Однако равенство (9.12) не всегда точно выражает степень гибридизации, например в случае некоторых гидридов (Берд и Таунс [1009]), которые, по-видимому, обладают большей степенью гибридизации, чем та, которую определяет угол связи. В двойных и тройных связях атомов N, O, S и, возможно, в аналогичных связях других элементов p_σ-компонента связи, вероятно, гибридизована на 10—25% [1009].

Используя вышеприведенные закономерности для гибридизации и ионного характера связей, можно вычислить постоянную квадрупольной связи галогенов для известных молекул с точностью до нескольких процентов от $eq_{n10}Q$. Приближения для других атомов обычно не столь точны. Для щелочных металлов можно только сказать, что величина постоянной связи будет достаточно мала, ибо несбалансированные p-электроны, по существу, в связи не участвуют. Для элементов, входящих в третью — шестую группы периодической таблицы и образующих кратные связи, характеристика которых недостаточно хорошо известна, вышеприведенное приближение обычно дает величину постоянной квадрупольной связи с точностью около 25%.

Кратные связи. В случае когда атом в молекуле образует кратные связи (например, элементы пятой группы периодической таблицы), вклады каждой из связей и каждого валентного электрона в величину q должны складываться. Так, двойная связь, подобная связи крайнего атома азота, в молекуле $N^- = N^+ = 0$ включает в себя p_σ-орбиту ($m = 0$) и p_π-орбиту ($m = \pm 1$), так что при отсутствии гибридизации значение q равно $q^-_{210} + q^-_{211} + 2q^-_{211} = -\frac{1}{2}q^-_{210}$. Если p_σ-связь предполагается на 45% s-гибридизованной, то два электрона, не участвующих в связи, на 45% имеют p-волновую функцию. Поэтому окончательные величины, определяющие q, равны

Электроны на p_π-орбите, не участвующие в связи	$2q^-_{211}$
Электроны на s-орбите и 45% p_σ-орбиты, не участвующие в связи	$0{,}90q^-_{210}$
Электроны на p_π-орбите, участвующие в связи	q^-_{211}
Электроны на p_σ-орбите и 45% s-орбиты, участвующие в связи	$0{,}55q^-_{210}$

В итоге имеем $3q^-_{211} + 1{,}45q^-_{210} = -0{,}05q^-_{210}$. Знак минус, относящийся к q_{210}, означает, что q_{210} должно быть определено для отрицательного иона N^-. Исследование тонкой структуры $\Delta\nu$ для отдельных состояний ионизации различных атомов показало, что каждая ступень ионизации изменяет q на величину $1+\varepsilon$, которая равна примерно 1,25. Положительная ионизация увеличивает q за счет приближения электронов к ядрам, а отрицательная ионизация уменьшает q. Поэтому в дальнейшем будем принимать $q^-_{210} = q_{210}/1{,}25$ и $q^+_{210} = 1{,}25q_{210}$. В табл. 38 можно найти более точные значения ε. Таким образом, для структуры, подобной структуре $N^- =$, без гибридизации $q = -{}^1/_2(1/1{,}25)\,q_{210}$ или $U_p = 0{,}40$. Если атом, находящийся в первых двух рядах периодической системы, имеет четыре ковалентные связи, то все валентные орбиты будут одинаково заполнены электронами и $q = q_{210} + q_{211} + q_{2,1,-1} = 0$ ($U_p = 0$). Это почти всегда имеет место для атомов C и Si, которые обладают четырьмя связями. Атом азота обычно имеет три

Таблица 38

Значения величины ε для некоторых элементов[1])

Be	0,90	B	0,50	C	0,45	N	0,30	O	0,25	F	0,20
Mg	0,70	Al	0,35	Si	0,30	P	0,20	S	0,20	Cl	0,15
Ca	0,60	Sc	0,30	Ge	0,25	As	0,15	Se	0,20	Br	0,15
Sr	0,60	Ga	0,20			Sb	0,15	Te	0,20	J	0,15

[1]) Постоянная связи, обусловленная p-электроном, изменяется за счет множителя $1+\varepsilon$ для каждой ступени ионизации, будучи большей для положительной ионизации.

связи и постоянную квадрупольной связи, равную примерно -4 *мгц*. Тем не менее в молекулах $N^- = N^+ = O$ и $CH_3 - N \equiv C$ центральный атом азота имеет четыре связи, и наблюдаемая постоянная связи, как и следовало ожидать, очень мала (меньше чем 0,3 *мгц*).

Часто встречаются связи, которые являются частично одиночными, а частично двойными или тройными, т. е. имеет место резонанс между структурами, соответствующими одиночной и кратной связям. К счастью, для конкретной пары атомов длины одиночной, двойной и тройной связей существенно различны, так что для определения относительного веса одиночной и кратной связей между атомами можно использовать междуядерное расстояние. Если R_1 — сумма атомных радиусов двух атомов для одиночной связи, т. е. расстояние между ними в случае одиночной связи, R_2 — расстояние в случае двойной связи и R_3 — расстояние в случае тройной связи, то ожидаемое расстояние в случае связи промежуточного типа равно (см. более полный анализ в работе Паулинга [149])

$$R = \frac{x_1 R_1 + 3x_2 R_2 + 6x_3 R_3}{x_1 + 3x_2 + 6x_3}, \qquad (9.13)$$

где x_1 — относительный вес состояния с одиночной связью, x_2 — относительный вес состояния с двойной связью, x_3 — относительный вес состояния с тройной связью. Поскольку $x_1 + x_2 + x_3 = 1$, то, если считать, что между двумя атомами имеются только одиночная и двойная или же двойная и тройная связи и если известно междуядерное расстояние R, можно определить относительные веса x двух резонансных видов связи. Общепринятые атомные радиусы для одиночной, двойной и тройной связей различных атомов приведены в табл. 37. Не следует ожидать большой точности при определении величины двойной или тройной связи по равенству (9.13), поскольку наблюдаемые в молекулах длины связей часто отличаются на величину 0,01 или 0,02 Å от величин, получаемых с помощью (9.13) и табл. 37. Для многих наиболее тяжелых ядер атомные радиусы все еще неизвестны.

При вычислении междуядерного расстояния следует учесть правило Шумахера — Стивенсона [120], которое гласит, что за счет ионного характера связь укорачивается на величину

$$\Delta R = (-)\,0{,}09\,|x_1 - x_2|, \qquad (9.14)$$

где $x_1 - x_2$ — разность электроотрицательностей двух связанных атомов. Это укорочение особенно важно для связей фтора, но в большинстве других случаев им можно пренебречь, так как для многих связей, в которых не участвует атом фтора, это выражение, по-видимому, не дает правильных результатов.

Примеры постоянных квадрупольной связи. Числа несбалансированных p-электронов U_p для различных важных типов связей приведены в табл. 39. Величина U_p для структур, являющихся промежуточными между двумя или тремя видами связи, приведенными в этой таблице, может быть получена с помощью сложения величин U_p, умноженных на относительный вес каждого типа связи.

Структуры и ожидаемые значения U_p для ряда случаев приведены в табл. 40. Значения относительных весов для выбранных структур были найдены с помощью формул (9.12) и (9.13) при учете дипольных моментов молекул и квадрупольных связей. Выбранная комбинация резонансных структур дает величину квадрупольной связи (которая может быть получена умножением полного числа несбалансированных p-электронов U_p на взятую с обратным знаком величину квадрупольной связи на один p-электрон; эта квадрупольная связь приведена в табл. 41). Величина полной квадрупольной

Таблица 39

Числа несбалансированных p-электронов U_p для различных типов связи[1])

Электронная конфигурация атома	Тип связи	Гибридизация	U_p
s^2p^5 (как у Cl)	Одиночная ковалентная	Между s и d	$1-s+d$
s^2p^6 (как у Cl^-)	Одиночная ионная	—	0
s^2p^4 (как у Cl^+)	Одиночная ионная	—	$2(1+\iota)$
s^2p^4 (как у O)	Двойная ковалентная	$\left\{\begin{array}{l} p_\sigma, \text{ между, } s \text{ и } d \\ p_\pi, \text{ отсутствует} \end{array}\right\}$	$\frac{1}{2}-s+d$
s^2p^3 (как у N)	Тройная ковалентная	$\left\{\begin{array}{l} p_\sigma, \text{ между } s \text{ и } d \\ p_\pi, \text{ отсутствует} \end{array}\right\}$	$-s+d$
s^2p^4 (как у O)	Две одиночные ковалентные связи, каждая с ионным характером ι, при O^+	s	$\left(\frac{1}{2}+\frac{\iota}{2}+2s\right)(1+3\iota\varepsilon)$ (вдоль биссектрисы угла связи)
			$(s-1-\iota)(1+2\iota\varepsilon)$ (вдоль направления, перпендикулярного плоскости связи)
	При O^-	s	$\frac{\left(\frac{1}{2}-2s\right)(1-\iota)}{1+2\iota\varepsilon}$ (вдоль биссектрисы угла связи)
			$\frac{(s-\iota)(1-\iota)}{1+2\iota\varepsilon}$ (вдоль направления, перпендикулярного плоскости связи)
s^2p^3 (как у N)	Три одиночные связи, каждая с ионным характером ι, при N^+	s	$-3s(1+\iota)(1+3\iota\varepsilon)$
	при N^-	s	$-\frac{3s(1-\iota)}{(1+3\iota\varepsilon)}$
s^2p^2 (как у C)	Четыре ковалентные связи	Между s и p для любой связи	0
s^2p (как у B)	Три связи в одной плоскости	s	1

[1]) Относительный вес s- и d-гибридизации обозначен через s и d соответственно Считается, что гибридизованные s- и d-функции имеют го же главное квантовое число, что и p-функция. Величина U_p относится к оси связи, кроме оговоренных случаев

связи очень близка к наблюдаемой и, кроме того, согласуется с другими известными молекулярными данными

Вклад в величину q, который дают d-орбита и другие орбиты, можно учесть только в редких случаях Однако если только U_p не очень мало, то вклад в величину q от p-функций будет настолько большим, что, как это имеет место во всех случаях, приведенных в табл. 39, вклад d-орбит будет равен нулю.

Таблица 40

Структуры молекул и числа несбалансированных электронов U_p

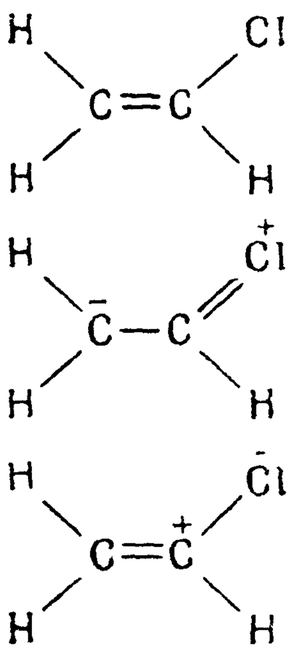
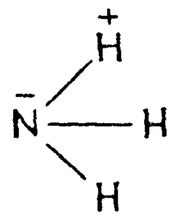
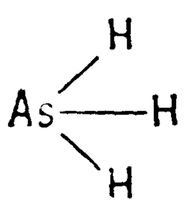
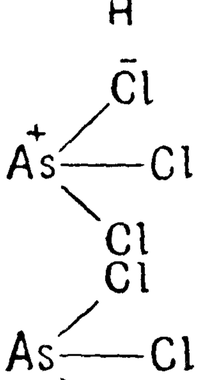
Ядро	Молекула	Структуры	Примечания	Значение U_p для каждой структуры	Относительный вес, %	Суммарное значение U_p
Cl	FCl	F—Cl	Гибридизации нет	1,00	75	1,37
		$\bar{F}$ $\overset{+}{Cl}$		2,50	25	
	JCl	J—Cl	15-%-ная s-гибрид.	0,85	85	0,72
		$\overset{+}{J}$ $\bar{Cl}$		0	15	
	TlCl	Tl—Cl	15%-ная s-гибрид.	0,85	18	0,15
		$\overset{+}{Tl}$ $\bar{Cl}$		0	82	
	SiH_3Cl	H_3Si—Cl	15-%-ная гибрид	0,85	30	0,38
		$H_3\overset{+}{Si}\bar{Cl}$		0	40	
		$H_3\bar{Si}=\overset{+}{Cl}$	15%-ная s-гибрид. p_σ-связи	0,40	30	
	CHCl		U_{pz} соответствует оси z вдоль связи C—Cl. Ось y лежит в плоскости Cl—C—H, а ось x ей перпендикулярна, 15%-ная s-гибрид.	$U_{pz}=0,85$ $U_{py}=-0,42$ $U_{px}=-0,42$	75	$U_{pz}=0,66$ $U_{py}=-0,38$ $U_{px}=-0,28$
			p_π-связь принимается перпендикулярной к плоскости Cl—C—H	$U_{pz}=0,55$ $U_{py}=-1,16$ $U_{px}=0,72$	5	
				0	20	
S	OCS	$\bar{O}$—C≡$\overset{+}{S}$ O=C=S	Гибридизации нет	0 0,5	14 58	0,51
		$\overset{+}{O}$≡C—$\bar{S}$		0,8	28	
		или $\bar{O}$—C≡$\overset{+}{S}$ O=C=S	25%-ная s-гибрид. p_σ-связи	—0,31 0,25	14 58	0,27
		$\overset{+}{O}$≡C—$\bar{S}$		0,60	23	
N	NH_3		25%-ная гибрид	—0,40	100	—0,40
	N_2O	$\bar{N}$=$\overset{+}{N}$=O	45%-ная гибрид. p_σ-связи	0,05	55	—0,17
		N≡$\overset{+}{N}$—$\bar{O}$	У крайнего атома N	—0,45	45	
		$\bar{N}$=$\overset{+}{N}$=O	У среднего атома N	0	55	0
		N≡$\overset{+}{N}$—$\bar{O}$		0	45	
As	AsH_3		10%-ная гибрид.	—0,30	100	—0,30
	$AsCl_3$		10%-ная гибрид.	—0,25	50	—0,28
				—0,30	50	

Таблица 41

Постоянные квадрупольной связи некоторых ядер, обусловленные одним избыточным *p*-электроном [1])

Ядро	Постоянная квадрупольной связи для одного избыточного *p*-электрона, ориентированного вдоль связи ($eqn_{10}Q$), *мгц*	Величина $\partial^2V/\partial z^2$ для одного избыточного *p*-электрона с $m=0$ (qn_{10}), 10^{15} CGSE	Ядро	Постоянная квадрупольной связи для одного избыточного *p*-электрона, ориентированного вдоль связи ($eqn_{10}Q$), *мгц*	Величина $\partial^2V/\partial z^2$ для одного избыточного *p*-электрона с $m=0$ (qn_{10}), 10^{15} CGSE
B^{10}	—10,9	1,6	Ge^{73}	220	15
B^{11}	— 5,3	1,6	As^{75}	600	20
N^{14}	от —10 до —24	8,6	Se^{79}	—1400	25
O^{17}	3,3	11	Br^{79}	—769,8	34
Al^{27}	—37,5	3,3	Br^{81}	—643,1	34
S^{33}	55	13	In^{113}	—886,2	11
S^{35}	—39	13	In^{115}	—899,1	11
Cl^{35}	109,7	20	Sb^{121}	2000	34
Cl^{36}	23,2	20	Sb^{123}	2500	34
Cl^{37}	86,4	20	J^{127}	2292,8	45
Ga^{69}	—125	7,5	J^{129}	1688	45
Ga^{71}	—78,8	7,5	Hg^{201}	—1000	23

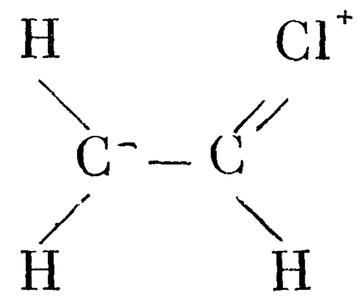
[1]) Для ядра N^{14} приведен диапазон возможных значении постоянной квадрупольной связи, так как она известна весьма неточно.

В табл. 41 даны величины постоянных квадрупольной связи для различных изотопов, обусловленных одним избыточным *p*-электроном, т. е. величины eqQ для случая, когда число «несбалансированных *p*-электронов» U_p равно единице. Эту величину можно записать в виде $eq_{n10}Q$. Приведенные значения получены главным образом из экспериментальных величин постоянных квадрупольной связи для разных молекул; однако некоторые из них были определены из атомных спектров. В табл. 41 даны также наиболее точные значения q, обусловленные одним избыточным *p*-электроном, ориентированным вдоль данной связи, т. е. значения q_{n10}. Из значений eqQ и q можно определить ядерный квадрупольный момент Q, учитывая при этом, что e—заряд протона. Наиболее точные значения Q приведены в Приложении VII.

§ 5. КВАДРУПОЛЬНАЯ СВЯЗЬ В АСИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛАХ

До сих пор мы рассматривали только специальный случай симметричных молекул, когда для определения энергии взаимодействия между ядерным квадрупольным моментом и молекулой достаточно одной лишь постоянной квадрупольной связи eqQ. В случае молекулы типа асимметричного волчка необходимо учитывать, как это было отмечено в гл. 6, две постоянные связи $eQ\,\partial^2V/\partial z_m^2$ и $eQ\,(\partial^2V/\partial x_m^2 - \partial^2V/\partial y_m^2)$, где x_m, y_m и z_m — главные оси инерции. Для симметричной же молекулы, если z является осью симметрии, то $\partial^2V/\partial x_m^2 - \partial^2V/\partial y_m^2 = 0$. Очень часто тензор градиента электрического поля $\nabla\mathbf{E}$ симметричен относительно некоторой молекулярной связи. Например, тензор $\nabla\mathbf{E}$ в месте расположения любого атома Cl в молекуле CH_2Cl_2 приблизительно симметричен относительно связи C—Cl, и если это направление выбрать за ось, то величину eqQ можно рассчитать вышеупомянутым способом. Величины $eQ\partial^2V/\partial z_m^2$ и $eQ\,(\partial^2V/\partial x_m^2 - \partial^2V/\partial y_m^2)$ могут быть рассчитаны по (6.23) при переходе к главным осям инерции с помощью поворота координат.

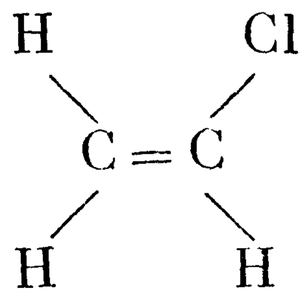
Однако иногда встречаются случаи, когда поле несимметрично относительно оси связи (Гольдштейн и Брэгг [396, 488]), как, например, для атома Cl в молекуле



в которой имеется двойная связь. Считая, что двойная связь представляет собой сумму p_σ-связи вдоль направления C — Cl или z_b и p_π-связи, перпендикулярной плоскости Cl — C — H, т. е. направленной по оси x_b, мы получаем один избыточный электрон на p_π-орбите, ориентированный по оси y_b, т. е. в плоскости Cl — C — H. Поэтому

$$\frac{\partial^2 V}{\partial y_b^2} = q_{310}(1+\varepsilon), \qquad \frac{\partial^2 V}{\partial x_b^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial z_b^2} = -\frac{1}{2} q_{310}(1+\varepsilon).$$

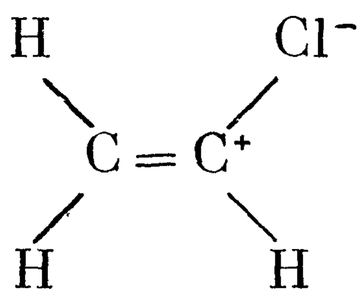
Если указанная структура с двойной связью имеет относительный вес x, а структура



имеет относительный вес $1-x$, то сумма их вкладов равна

$$\begin{gathered}\frac{\partial^2 V}{\partial z_b^2} = \left[-1+\frac{x}{2}(1-\varepsilon)\right] q_{310}, \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x_b^2} = \left[\frac{1}{2} - x\left(1+\frac{\varepsilon}{2}\right)\right] q_{310}, \\ \frac{\partial^2 V}{\partial y_b^2} = \left[\frac{1}{2} + x\left(\frac{1}{2}+\varepsilon\right)\right] q_{310}.\end{gathered} \tag{9.15}$$

Значения величин $\partial^2 V/\partial z_m$ и $\partial^2 V/\partial x_m^2 - \partial^2 V/\partial y_m^2$ для главных осей инерции можно получить из выражений (9.15) поворотом координат в соответствии с (6.23б). При этом вследствие отсутствия аксиальной симметрии поля относительно связи переход к главным осям инерции несколько сложнее, чем в случае (6.23а). В табл. 40 даны значения величин U_p для осей x_b, y_b и z_b в предположении, что имеется 15-процентная s-гибридизация p_σ-связи, а также с учетом структуры



К интересным последствиям приводит появление небольшой асимметрии при изгибных колебаниях молекул типа HCN, BrCN и JCN (Джаван и Таунс [760], Тетенбаум [820], Уайт [1213 а]). В основном колебательном состоянии эти молекулы линейны и электростатический потенциал обладает осевой симметрией. Однако при изгибном колебании, соответствующем колебательному числу $v_2 = 1$, появляется незначительная асимметрия поля, которая частично объясняется различием в направлениях главных осей инерции и связей C — N или J — C, а частично тем обстоятельством, что тензор $\nabla\mathbf{E}$ не является больше симметричным относительно этих связей. Рассматриваемый эффект позволяет оценить изменения электронной структуры в этих молекулах при изгибных колебаниях.

§ 6. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТНОЙ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ

Постоянные магнитной сверхтонкой структуры имеют большую величину только для малого числа молекул, обладающих электронным моментом количества движения; в этих случаях они могут быть легко интерпретированы (ср. гл. 8). Однако для подобного рода молекул информация относительно электронного распределения, получаемая из магнитной сверхтонкой структуры, обычно совпадает с информацией, получаемой благодаря наличию ядерной квадрупольной связи.

Интерпретация магнитной сверхтонкой структуры оказывается полезной в первую очередь для линейных или двухатомных молекул. В этом случае, как это следует из выражений (8.6) и (8.16), сверхтонкое взаимодействие зависит главным образом от четырех постоянных связи

$$\begin{aligned} a &= \frac{2\mu_0\mu_I}{I}\left(\frac{1}{r^3}\right)_{\text{ср.}}, \qquad b+\frac{c}{3}=\frac{16\pi}{3}\frac{\mu_0\mu_I}{I}\psi^2(0), \\ c &= \frac{3\mu_0\mu_I}{I}\left(\frac{3\cos^2\theta-1}{r^3}\right)_{\text{ср.}}, \quad d=\frac{3\mu_0\mu_I}{I}\left(\frac{\sin^2\theta}{r^3}\right)_{\text{ср.}}. \end{aligned} \tag{9.16}$$

Постоянная a содержит величину $(1/r^3)_{\text{ср.}}$, которая усреднена по электронам, образующим орбитальный момент. Постоянные c и d содержат аналогичные средние величины, но усреднение производится по электронам, которые обусловливают спиновый момент. Обычно спиновый и орбитальный моменты вызываются одними и теми же электронами и в этом случае три постоянные a, c и d связаны соотношением $c=3(a-d)$. Усреднение в выражениях (9.16) производится только по тем электронам, которые образуют моменты количества движения, и поэтому постоянные магнитной сверхтонкой структуры имеют меньшее значение, чем постоянная квадрупольной связи $eqQ=eQ\,[(3\cos^2\theta-1)/r^3]_{\text{ср.}}$ Последняя величина содержит усреднение по всем электронам молекулы.

Достаточно полное исследование магнитной сверхтонкой структуры включает в себя получение численных значений для постоянных a, b, c и d и, следовательно, определение четырех величин $[(3\cos^2\theta-1)/r^3]_{\text{ср.}}$, $(1/r^3)_{\text{ср.}}$, $(\sin^2\theta/r^3)_{\text{ср.}}$ и $\psi^2(0)$. Первую величину можно считать в значительной степени подобной рассмотренному выше q, но при этом следует помнить, что учитываются только те электроны, которые образуют моменты количества движения. Вторая величина $(1/r^3)_{\text{ср.}}$, которая также уже рассматривалась в связи с квадрупольными эффектами, дает добавочные сведения, ибо измеряется непосредственно, что не имеет места в случае квадрупольной связи. Величина $(1/r^3)_{\text{ср.}}$ относится только к электронам, образующим орбитальный момент количества движения, и поэтому неприменима к s-орбитам, для которых величины $[(3\cos^2\theta-1)/r^3]_{\text{ср.}}$ или $(\sin^2\theta/r^3)_{\text{ср.}}$ также неприменимы. Четвертая величина $\psi^2(0)$ является квадратом волновой функции электрона в месте расположения ядра и всегда очень мала, за исключением случая s-орбиты. Поэтому эта величина дает сведения, которые не могут быть получены из квадрупольных эффектов, так как последние не связаны с электронами на s-орбитах.

Молекула O_2, находящаяся в $^3\Sigma$-состоянии и поэтому обладающая отличным от нуля электронным спиновым моментом, представляет собой интересный случай взаимодействия между электронным и ядерным спинами. Обычная молекула O_2 не имеет сверхтонкой структуры, так как спин ядра O^{16} равен нулю. Однако молекула $O^{16}O^{17}$ имеет ярко выраженную сверхтонкую структуру, из которой можно определить постоянные b и c [по(8.6)] и, следовательно, получить величины $\psi^2(0)$ и $[(3\cos^2\theta-1)/2r^3]_{\text{ср.}}$ для электронов с параллельными спинами (Миллер, Таунс и Котани [935, 936]).

Если рассматривать обычную структуру молекулы O_2, то величина $[(3\cos^2\theta - 1)/2r^3]_{ср.}$ совпадает с теоретическим значением с точностью 10%.

Величина $\psi^2(0)$ соответствует электронам с параллельными спинами, которые на 2,5% имеют s-характер. Но даже эту малую степень s-характера нельзя достаточно хорошо объяснить с точки зрения молекулярной структуры. Кроме того, наличие s-характера электронов сильно влияет на наблюдаемую сверхтонкую структуру, так как магнитное сверхтонкое расщепление, обусловленное s-электроном, обычно значительно больше расщепления, вызванного электронами, находящимися на других орбитах.

Молекула NO и радикал OH, находящиеся в основном $^2\Pi$-состоянии, представляют собой другие примеры большой магнитной сверхтонкой структуры. Коэффициенты связи для OH до сих пор еще не интерпретированы, но интерпретация коэффициентов для NO проста и плодотворна (Дусманис [1028]). Молекула NO очень хорошо соответствует случаю связи (a), по Гунду, так что энергия сверхтонкого взаимодействия выражается в виде суммы величины $a\Lambda + (b+c)\Sigma$ из равенства (8.9) и расщепления, связанного с удвоением $^2\Pi_{1/2}$-состояния, согласно (8.16). Сверхвысокочастотные измерения для $^2\Pi_{3/2}$-состояния (Берингер, Роусон и Генри [1005]) дали величину $a+(b+c)/2 = 74{,}1$ *мгц*, а для $^2\Pi_{1/2}$-состояния (Беррус и Горди [867], Галахер, Бедард и Джонсон [1038]) — величины $a-(b+c)/2 = 92{,}2$ *мгц* и $d = 112{,}6$ *мгц*. Если считать, что электрон, образующий орбитальный момент, идентичен с электроном, обусловливающим спиновый момент, то $c = -87{,}6$ *мгц*; это приводит к следующим молекулярным постоянным:

$$\left(\frac{1}{r^3}\right)_{ср.} = 15\cdot 10^{24}\ см^{-3}, \quad (\sin^2\theta)_{ср.} = 0{,}90, \quad \psi^2(0) = 0{,}85\cdot 10^{24}\ см^{-3}.$$

Первые две величины можно сравнить со значениями

$$\left(\frac{1}{r^3}\right)_{ср} = 23\cdot 10^{24}\ см^{-3}, \quad (\sin^2\theta)_{ср.} = 0{,}80$$

для p_π-электрона, находящегося на атомной орбите азота. Для электрона на атомной орбите кислорода величина $(1/r^3)_{ср}$, где r — расстояние между электроном и ядром азота, пренебрежимо мала. Поэтому постоянные квадрупольной связи подтверждают, что электрон, образующий момент количества движения, проводит $^{15}/_{23}$, или около 65%, всего времени на p_π-орбите у атома азота. Орбита рассматривоемого электрона несколько ближе к плоскости, проходящей через атом азота перпендикулярно оси молекулы, чем соответствующая атомная орбита, так как значение $(\sin^2\theta)_{ср.}$ в данном случае несколько больше, чем соответствующая величина для атомной орбиты. Величина $\psi^2(0)$ дает для нахождения непарного электрона на $2s$-орбите у атома азота вероятность $\sim 2{,}5\%$. Как и в случае молекулы O_2, обнаруженная небольшая примесь атомного s-состояния приводит к большому вкладу в сверхтонкое расщепление.

Глава 10

ЭФФЕКТ ШТАРКА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРАХ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Эффектом Штарка называются изменения в спектре системы, вызванные воздействием электрического поля. Можно ожидать, что вращательный спектр молекулы, обладающей электрическим дипольным моментом, будет видоизменяться при помещении молекулы в электрическое поле, ибо поле будет взаимодействовать с дипольным моментом молекулы. Качественно это явление можно объяснить и с точки зрения классической механики, но подробное объяснение требует привлечения квантовой механики.

Сначала рассмотрим вращающуюся линейную молекулу, момент количества движения которой перпендикулярен направлению электрического поля. Поле, стремясь повернуть диполь, заставляет его вращаться быстрее, если диполь ориентирован в направлении поля, или медленнее, если диполь ориентирован против поля. Поэтому более часто диполь оказывается направленным против поля, а не по полю, так что в среднем диполь направлен против поля (в противоположность тому, что можно было бы ожидать в отсутствие вращения). Можно показать, что разность времен пребывания молекулы в состояниях с различными направлениями дипольного момента пропорциональна отношению энергии взаимодействия диполя с полем к вращательной энергии:

$$f \sim \frac{\mu E}{\frac{1}{2} I\omega^2}, \tag{10.1}$$

где μ — дипольный момент, E — электрическое поле, I — момент инерции и ω — угловая скорость. Изменение энергии в поле равно $f\mu E$ или

$$\Delta W \sim \frac{(\mu E)^2}{hBJ\,(J+1)}. \tag{10.2}$$

Здесь вращательная энергия $^1/_2 I\omega^2$ записана с помощью вращательного квантового числа и вращательной постоянной B. Изменение энергии приводит, конечно, к изменению средней скорости вращения молекулы или ее частоты.

Если момент количества движения вращающейся линейной молекулы параллелен или антипараллелен электрическому полю, то вращающийся диполь слегка поворачивается в направлении поля и энергия, пропорциональная $(\mu E)^2/[hBJ\,(J+1)]$, уменьшается. Как будет видно из последующего изложения, среднее изменение энергии при всевозможных ориентациях вращающейся молекулы оказывается равным нулю; всевозможные положительные и отрицательные изменения компенсируются.

Эффект Штарка у молекул типа симметричного волчка проявляется совсем иначе, так как их дипольные моменты могут иметь компоненты, параллельные направлению момента количества движения, т. е. такие компоненты, которые имеют фиксированное направление. По этой причине у молекулы типа симметричного волчка, вращающегося вокруг оси симметрии, дипольный момент направлен вдоль J и в электрическом поле его энергия равна $-\mu E\cos\theta$, где θ — угол между J и полем E. Про-

екция J на выделенное направление (например, на направление E) всегда равна целому числу M — «магнитному» квантовому числу. Поэтому можно ожидать, что энергия будет равна

$$-\mu E\cos\theta = -\mu E\left(\frac{M}{J}\right).$$

В более общем случае, когда J — момент количества движения, а K — проекция момента количества движения на ось симметрии, проекция μ на направление J равна $\mu(K/J)$. Поэтому можно ожидать, что энергия будет равна

$$-\mu E\frac{K}{J}\cos\theta = -\frac{\mu EKM}{J^2}.$$

Или, вспоминая, что при использовании векторной модели всегда следует заменять J^2 на $J(J+1)$, можно написать

$$\Delta W = -\frac{\mu EMK}{J(J+1)}. \qquad (10.3)$$

Это выражение для энергии, является точным; его более строгий вывод будет дан ниже.

Изменение энергии, а значит, и изменение частоты молекулы типа симметричного волчка вследствие взаимодействия с электрическим полем пропорционально, как это следует из формулы (10.3), первой степени μE, в то время как для линейной молекулы [см. (10.2)] оно пропорционально второй степени μE, т е. значительно меньше, так как $\mu E/[BJ(J+1)]$ мало (обычно от 0,01 до 0,001). Оба эти явления часто называют соответственно эффектом Штарка «первого» и «второго» порядка; эти названия соответствуют степени произведения μE, входящего в выражение для изменения энергии, или, как это будет показано ниже, порядку приближения теории возмущений, применяемой для вычисления этих эффектов.

Эффект Штарка первого порядка, наблюдающийся у симметричных волчков, имеет наиболее общий характер для систем, обладающих вырожденными уровнями. При рассмотрении ядерных моментов (см. стр. 129) было показано, что в отсутствие внешнего поля ни одна система не может иметь фиксированный по направлению дипольный момент, если только она не находится на одном из вырожденных энергетических уровней. Симметричные волчки вследствие вырождения $+K$- и $-K$- уровней могут иметь дипольный момент такого типа, который будет взаимодействовать с электрическим полем. Линейные молекулы не имеют такого вырождения, так что поле сначала должно индуцировать дипольный момент, «поляризуя» молекулу. Отметим, что у молекулы аммиака, являющейся симметричным волчком, два обычно вырожденных уровня расщеплены на величину частоты инверсии, и поэтому эффект Штарка первого порядка у аммиака не наблюдается. С классической точки зрения можно сказать, что дипольный момент NH_3 вследствие инверсии быстро изменяет свое направление, так что среднее значение дипольного момента в любом направлении равно нулю.

§ 2. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ШТАРКОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СТАТИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Квантовомеханический расчет влияния электрического поля на вращение молекулы можно провести с помощью теории возмущений. Первое приближение теории возмущения равно просто среднему значению (усреднение по состоянию) энергии взаимодействия, или

$$\Delta W_1 = -\int \psi^*\mu E\cos\theta\psi\, dv, \qquad (10.4)$$

где θ — угол между диполем молекулы μ и полем E. Выражение (10.4) представляет собой E раз взятую z-компоненту матричного элемента дипольного момента, который приведен в табл. 20 (см. стр. 98). Для волновой функции симметричного волчка с вращательными квантовыми числами J, K и M эта таблица дает

$$\Delta W_1 = -\mu E \varphi_{JJ}\varphi_{JKJK}(\varphi_z)_{JMJM} = -\mu E \frac{MK}{J(J+1)}, \qquad (10.5)$$

что совпадает с равенством (10.3); для линейной молекулы при $K=0$ это выражение, конечно, обращается в нуль.

Переходы могут происходить лишь при выполнении следующих правил отбора: $\Delta J = \pm 1$, $\Delta K = 0$ и $\Delta M = 0$ или $\Delta M = \pm 1$ (ср. табл. 20). Для перехода $J+1 \leftarrow J$ наблюдаемые частоты определяются разностью $W_{J+1} - W_J$, так что при $\Delta M = 0$

$$\nu = 2B(J+1) + \frac{2MK\mu E}{J(J+1)(J+2)h}, \qquad (10.5а)$$

а при $\Delta M = \pm 1$

$$\nu = 2B(J+1) + \frac{(2M \mp J)K\mu E}{J(J+1)(J+2)h}, \qquad (10.5б)$$

где M — «магнитное» квантовое число начального J-состояния.

Во втором приближении теории возмущений в расчет принимаются уже и малые, обусловленные полем, изменения в волновой функции молекулы. Полученное в результате таких вычислений выражение для энергии может быть записано в виде[1])

$$\Delta W_2 = \sum_{n'} \frac{|\mu_{nn'}|^2 E^2}{W_n - W_{n'}}, \qquad (10.6)$$

где W_n — энергия невозмущенного состояния, $W_{n'}$ — энергия какого-либо другого невозмущенного состояния и $\mu_{nn'}$ — z-компонента матричного элемента дипольного момента для перехода между состояниями с квантовыми числами n и n'. Иногда говорят, что два состояния n и n' «взаимодействуют» посредством возмущения $\mu E\cos\theta$. Отметим, что два взаимодействующих состояния всегда «отталкиваются», т. е. если W_n больше $W_{n'}$, то формула (10.6) показывает, что присутствие состояния n' при наложении поля увеличивает энергию состояния n. При этом энергия состояния n' уменьшается на ту же величину и уровни оказываются раздвинутыми еще сильнее. Для нахождения полного изменения энергии состояния необходимо провести суммирование по всем таким «отталкиваниям», как это и показано в (10.6). Соответствующие матричные элементы можно найти в табл. 20. Матричный элемент дипольного момента симметричного волчка равен нулю для всех комбинаций состояний, за исключением состояния с $J = J'$ или $J = J' \pm 1$, когда $M = M'$ и $K = K'$ (так как μ для симметричного волчка всегда направлен вдоль оси симметрии). Таким образом, поправка второго порядка ΔW_2 возникает под влиянием только двух соседних состояний $J' = J+1$ и $J' = J-1$; она определяется выражением

$$\Delta W_2 = \frac{\mu^2 E^2}{2Bh}\left\{\frac{(J^2-K^2)(J^2-M^2)}{J^3(2J-1)(2J+1)} - \frac{[(J+1)^2-K^2][(J+1)^2-M^2]}{(J+1)^3(2J+3)(2J+1)}\right\}. \qquad (10.7)$$

---

[1]) Эффекты Штарка, которые учтены в выражении (10.6), обусловлены только молекулярными дипольными моментами. Существуют и другие, значительно меньшие по величине члены, вызванные поляризацией электронных волновых функций внутри молекулы. Этими эффектами обычно пренебрегают; они, однако, будут рассмотрены ниже.

Эта поправка обычно значительно меньше поправки первого порядка, определяемой равенством (10.5), так что она мало существенна, кроме случая, когда $K=0$ и поправка первого порядка к энергии равна нулю. Для линейной молекулы или какой-либо симметричной молекулы с $K=0$ выражение для ΔW_2 принимает более простой вид

$$\Delta W_2 = \frac{\mu^2 E^2}{2hBJ(J+1)} \frac{J(J+1)-3M^2}{(2J-1)(2J+3)}. \tag{10.8}$$

Однако, в случае когда $J=0$, равенство (10.7) имеет вид

$$(\Delta W_2)_{J=0} = -\frac{\mu^2 E^2}{6hB}. \tag{10.9}$$

Частоты переходов, конечно, зависят от различия эффектов Штарка для верхнего и нижнего уровней перехода. Окончательное выражение для частоты поглощения линейной молекулы дается ниже равенством (10.25).

Как видно из (10.7) и (10.8), энергия штарковского взаимодействия второго порядка не зависит от знака M. В отсутствие штарковского расщепления для каждого значения J существуют $2J+1$ различных вырожденных уровней, соответствующих разным значениям M. Эффект Штарка первого порядка, когда он существует, полностью снимает это вырождение. Эффект Штарка второго порядка зависит от M^2, так что все эти уровни разбиваются на пары вырожденных уровней ($\pm M$), исключая уровень $M=0$, который является невырожденным.

Выражение (10.8) показывает, что для больших J у молекулы с моментом количества движения, направленным перпендикулярно E ($M=0$), изменение энергии имеет положительный знак и пропорционально μ^2E^2/hBJ^2, как это следует из выражения (10.2). Подобным образом для больших J и $M=J$ энергия имеет отрицательный знак и пропорциональна $-\mu^2E^2/hBJ^2$. Из (10.8) вытекает, что для любого значения J, кроме $J=0$, среднее значение ΔW_2 равно нулю, ибо

$$3\sum_{M=-J}^{M=J} M^2 = J(J+1)(2J+1), \tag{10.10}$$

так что среднее значение величины $3M^2$ точно равно $J(J+1)$.

В выражение для энергии штарковского взаимодействия могут быть включены члены, полученные с помощью теории возмущений высокого порядка. Поправки четвертого порядка для энергии штарковского взаимодействия в линейной молекуле (поправка третьего порядка равна нулю) были оценены Брауэром [26] и Юзом [229, 401]; в большинстве случаев они оказались очень малыми. Эти поправки меньше, чем поправка второго порядка, и несколько меньше, чем отношение поправки второго порядка к вращательной энергии; обычно они составляют величину, не превышающую 1%. Точное выражение для энергии W линейной молекулы в сильном электрическом поле удалось записать в виде следующей непрерывной дроби (Лэмб, см. [229]; а также Барьоль [461]):

$$\frac{W}{hB} = M(M+1) - \cfrac{(\mu E/hB)^2 A^2_{MM}}{(M+1)(M+2) - \frac{W}{hB} - \cfrac{(\mu E/hB)^2 A^2_{M+1,M}}{(M+2)(M+3) - W/hB - \ldots}}, \tag{10.11}$$

где B, M, μ и E имеют тот же смысл, что и выше, а

$$A^2_{xy} = \frac{(x+1)^2 - y^2}{(2x+1)(2x+3)}.$$

Каждому из многочисленных решений уравнения (10.11) для данного M соответствует определенное значение величины J. Эта непрерывная дробь

очень неудобна для практических расчетов, однако при некоторых условиях (для малых J) были сделаны ее оценки (Юз [229]).

Эффект Штарка для двух близких уровней. Особый интерес представляет собой специальный случай эффекта Штарка, наблюдаемого у двух «взаимодействующих» уровней, расположенных довольно близко друг от друга — значительно ближе, чем расстояние между каждым из них и любым другим третьим уровнем. Обычно это наблюдается у слегка асимметричных волчков, а также при l-удвоении уровней линейных молекул в возбужденных состояниях. (Напомним, что формально линейные молекулы, имеющие возбужденные вырожденные уровни, очень похожи на слегка асимметричные волчки.) Для таких двух близких уровней энергию взаимодействия с электрическим полем нельзя считать малым возмущением: в этом случае необходимо точное решение задачи. Предположим, что ψ_1^0 и ψ_2^0 — невозмущенные волновые функции двух уровней. После наложения поля E волновые функции могут быть записаны в виде

$$\psi_1 = a(E)\,\psi_1^0 + b(E)\,\psi_2^0, \qquad \psi_2 = -b(E)\,\psi_1^0 + a(E)\,\psi_2^0, \tag{10.12}$$

а матричный элемент возмущающего взаимодействия $-E\mu\cos\theta$, соответствующий этим двум состояниям, равен

$$-E\mu_{12} = -E\mu \int \psi_1^0 \cos\theta\, \psi_2^0 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi. \tag{10.13}$$

Эта величина представляет собой умноженный на $-E$ матричный элемент дипольного момента, который в свою очередь пропорционален матричному элементу направляющего косинуса.

Рассматриваемый случай полностью подобен взаимодействию между двумя соседними состояниями типа «резонанса Ферми» (см. гл. 2). Матричный элемент W_{12}, полученный в гл. 2, соответствует $-E\mu_{12}$, а величина δ равна разности энергий между невозмущенными состояниями

$$\delta = W_1^0 - W_2^0. \tag{10.14}$$

Как и в равенстве (2.22), энергия в присутствии возмущающего поля описывается выражением

$$W = \frac{W_1^0 + W_2^0}{2} \pm \left[\left(\frac{W_1^0 - W_2^0}{2} \right)^2 + E^2\mu_{12}^2 \right]^{1/2}. \tag{10.15}$$

Здесь величины a и b, как и в (2.24), равны

$$a = \left(\frac{\sqrt{\delta^2 + 4E^2\mu_{12}^2} + \delta}{2\sqrt{\delta^2 + 4E^2\mu_{12}^2}} \right)^{1/2},$$

$$b = \left(\frac{\sqrt{\delta^2 + 4E^2\mu_{12}^2} - \delta}{2\sqrt{\delta^2 + 4E^2\mu_{12}^2}} \right)^{1/2}. \tag{10.16}$$

Наибольший интерес представляют собой энергии, описываемые выражением (10.15). Предположим, что $W_1^0 > W_2^0$. Тогда если энергия $E\mu_{12}$ меньше $(W_1^0 - W_2^0)/2$, то (10.15) можно разложить в ряд

$$W = W_1^0 + \frac{E^2\mu_{12}^2}{W_1^0 - W_2^0} + \ldots \text{ или } W_2^0 - \frac{E^2\mu_{12}^2}{W_1^0 - W_2^0} + \ldots \tag{10.17}$$

Из этого выражения следует, что энергия штарковского взаимодействия зависит от E^2, что типично для второго приближения теории возмущений, однако этот эффект второго порядка довольно большой, так как $W_1^0 - W_2^0$ может быть довольно малым. Если $|E\mu_{12}|$ становится больше $|W_1^0 - W_2^0|/2$, то выражение (10.14) можно разложить в ряд

$$W = \frac{W_1^0 + W_2^0}{2} \pm E\mu_{12} + \ldots \tag{10.18}$$

Оказывается, что в этом приближении энергия штарковского взаимодействия линейно зависит от E, что типично для первого приближения теории возмущений. Именно это приближение справедливо для симметричного волчка с дважды вырожденными уровнями, ибо в этом случае $W_1^0 - W_2^0 = 0$. Таким образом, равенство (10.15) соответствует переходному случаю от эффекта Штарка «первого» ко «второму» порядку.

Обычно этот *промежуточный тип эффекта Штарка для пары почти* вырожденных уровней наблюдается у слегка асимметричных волчков. В этом случае пара уровней энергии симметричного волчка (уровни, вырожденные по K) расщепляется вследствие асимметрии на величину, определяемую выражением (4.9). Даже при наличии сравнительно большой асимметрии определенные пары уровней могут быть почти вырожденными. Дипольные матричные элементы слегка асимметричного волчка довольно точно описываются соответствующим выражением для симметричного волчка (см. табл. 20), поэтому для этих слегка расщепленных уровней имеем

$$\mu_{12} = \frac{\mu MK}{J(J+1)}, \tag{10.19}$$

где K — обычное квантовое число соответствующего симметричного волчка, а M — проекция J на направления поля E. Линейные молекулы в возбужденных изгибных колебательных состояниях очень похожи на слегка асимметричные молекулы, поэтому эффект Штарка l-дублетов у этих молекул также описывается выражением (10.15) с матричными элементами, определяемыми равенством (10.19).

Эффект Штарка у асимметричных волчков. У асимметричных волчков эффект Штарка обычно бывает второго порядка, т. е. пропорционален E^2, так как уровни энергии не вырождены. Однако довольно часто наличие пары близких уровней приводит к эффекту Штарка описанного выше типа; кроме того, возможны и другие особые случаи. Достаточно полное исследование этого вопроса было проведено Холденом и Вильсоном [298]. Обычно, когда нет вырождения, выражение для энергии штарковского взаимодействия имеет вид (10.6) и включает сумму по некоторому числу членов, содержащих матричные элементы для переходов между различными вращательными уровнями. Эти матричные элементы приобретают простую форму лишь в том случае, когда волчок становится приблизительно симметричным. Однако Кросс, Хайпер и Кинг [136] с помощью оценок для интенсивности переходов вычислили эти матричные элементы и табулировали определенные значения соответствующих сумм матричных элементов ${}^{x}S_{J\tau,\,J'\tau'}$.

Из выражения (4.22) видно, что для дипольного момента μ_x, направленного вдоль главной оси инерции молекулы, имеем

$$\sum_M \sum_{M'} |\mu_{J\tau M,\,J'\tau' M'}|^2 = (2J+1)\frac{|\mu_{ij}|^2}{3} = \frac{\mu_x^2}{3}\,{}^{x}S_{J\tau,\,J'\tau'}(\varkappa), \tag{10.20}$$

где ${}^{x}S_{J\tau,\,J'\tau'}(\varkappa)$ или при других обозначениях ${}^{x}S_{J_{kl}J'_{mn}}(\varkappa)$ приведены в Приложении V в виде функций параметра асимметрии $\varkappa$. Для суммирования по M и M' квадраты матричных элементов запишем с помощью табл. 20 в следующем виде:

$$\begin{aligned}
|\mu_{J\tau,\,M;\,J-1\tau',\,M}|^2 &= \mu_x^2 \frac{J^2-M^2}{J(4J^2-1)}\,{}^{x}S_{J\tau,\,J-1\tau'},\\
|\mu_{J\tau;\,M,\,J\tau',\,M}|^2 &= \mu_x^2 \frac{M^2}{J(J+1)(2J+1)}\,{}^{x}S_{J\tau,\,J\tau'},\\
|\mu_{J\tau,\,M;\,J+1\tau',\,M}|^2 &= \mu_x^2 \frac{(J+1)^2-M^2}{(J+1)(2J+1)(2J+3)}\,{}^{x}S_{J\tau,\,J+1\tau'}.
\end{aligned} \tag{10.21}$$

В этих выражениях M' считалось равным M, так как в противном случае все матричные элементы равны нулю; другими словами, момент количества движения M в направлении поля E не может меняться.

Как и при исследовании интенсивностей линий, каждая компонента дипольного момента может быть рассмотрена по отдельности, так что полная энергия штарковского взаимодействия в случае отсутствия всякого вырождения записывается в виде

$$W_{J_\tau M} = \sum_{x=a,\,b,\,c} \frac{\mu_x^2 E^2}{2J+1} \sum_{\tau'}{}' \left[\frac{J_2 - M^2}{J(2J-1) W^0_{J_\tau} - W^0_{J-1_{\tau'}}} {}^xS_{J_\tau,\, J-1_{\tau'}} + \right.$$

$$\left. + \frac{M^2}{J(J+1)} \frac{{}^xS_{J_\tau,\, J_{\tau'}}}{W^0_{J_\tau} - W^0_{J_{\tau'}}} + \frac{(J+1)^2 - M^2}{(J+1)(2J+3)} \frac{{}^xS_{J_\tau,\, J+1_{\tau'}}}{W^0_{J_\tau} - W^0_{J+1_{\tau'}}} \right], \quad (10.22)$$

где a, b и c — три главные оси инерции, а $W^0_{J_\tau}$ — невозмущенная энергия вращательного состояния с определенным J_τ. Штрих у знака суммы означает суммирование по всем состояниям, за исключением J_τ. В общем виде рассматриваемая энергия равна

$$W_{J,M} = (A_{J_\tau} + B_{J_\tau} M^2) E^2. \quad (10.23)$$

Холден и Вильсон [298] табулировали величины типа A_{J_τ} и B_{J_τ} (отличающиеся, однако, на определенный множитель) для всего диапазона значений вращательных постоянных и для всех уровней с $J = 0$, 1 или 2. Если только не нужна высокая точность, то, подставляя величины S, приведенные в Приложении V, в выражение (10.22), можно вычислить эффект Штарка для уровней с J вплоть до 12.

Кроме того, Холден и Вильсон [298] рассмотрели ряд особых случаев вырождения, характерного тем, что матричные элементы перехода между вырожденными уровнями обращаются в нуль. Это приводит к тому, что эффект Штарка пропорционален E^2 или несколько более высокой степени E.

§ 3. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ИНТЕНСИВНОСТЬ ШТАРКОВСКИХ КОМПОНЕНТ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПЕРЕХОДОВ ПО КАРТИНЕ ИХ ШТАРКОВСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ

Если M — проекция J на ось z или на направление статического электрического поля, то переходы, вызываемые сверхвысокочастотным электрическим полем, могут происходить лишь при выполнении условия

$$M' - M = \Delta M = 0.$$

С классической точки зрения это можно понять из того, что электрическое поле, направленное параллельно оси z, не может создать момента относительно самой оси z. Если сверхвысокочастотное электрическое поле направлено перпендикулярно направлению статического поля, то $\Delta M = \pm 1$. Матричные элементы дипольного момента симметричного волчка для каждого из этих случаев можно найти в табл. 20. Зависимость этих матричных элементов от M совершенно одинакова при любых значениях K. Так как волновые функции асимметричного волчка представляют собой комбинации волновых функций симметричного волчка для тех же значений J и M, но для различных K, то зависимость матричных элементов от M для асимметричных волчков будет та же самая, что и для симметричных. Вследствие этого интенсивности переходов со всевозможными значениями M пропорциональны величинам, приведенным в табл. 42. Однако при этом предполагается, что штарковское поле достаточно мало и его можно считать малым возмущением. В особых случаях (ср. стр. 247) это предположение не оправдывается.

Таблица 42

Относительные интенсивности штарковских или зеемановских компонент[1])

	$\Delta J=+1$	$\Delta J=0$	$\Delta J=-1$
Статическое и сверхвысокочастотное поля параллельны: $\Delta M=0$	J'^2-M^2	M^2	J'^2-M^2
Статическое и сверхвысокочастотное поля перепендикулярны:			
$\Delta M=+1$	$(J'+M'-1)\,(J'+M')$	$(J+M')\,(J-M'+1)$	$(J'-M')\,(J'-M'+1)$
$\Delta M=-1$	$(J'-M')\,(J'-M'+1)$	$(J+M')\,(J-M'+1)$	$(J'+M')\,(J'+M'-1)$

1) Из двух значений J, соответствующих уровням, участвующим в переходе, наибольшее обозначено через J', M'—наибольшее (более положительное) из M.

Экспериментальное устройство, наиболее часто применяемое для наложения «штарковского» поля, будет описано ниже. В этом устройстве, как и во всех остальных, наиболее удобных для применения в радиоспектроскопии, статическое и сверхвысокочастотное поля имеют одно и то же направление. Вследствие этого наиболее интенсивными оказываются переходы $\Delta M=0$, так что обычно только они и наблюдаются. Изменение частоты штарковских компонент, как это следует из выражения (10.23), в этом случае описывается формулой

$$\Delta\nu=\frac{1}{h}\left[A_{J'\tau'}-A_{J\tau}+(B_{J'\tau'}-B_{J\tau})\,M^2\right]E^2 \qquad (10.24)$$

или

$$\Delta\nu=(A+BM^2)\,E^2.$$

В частном случае линейной молекулы коэффициенты равенства (10.24) можно оценить с помощью (10.8), что приводит к выражению

$$\nu=2B(J+1)+$$
$$+\frac{\mu^2E^2}{(J+1)\,Bh^2}\,\frac{3M^2(8J^2+16J+5)-4J(J+1)^2(J+2)}{J(J+2)(2J-1)(2J+1)(2J+3)(2J+5)}. \qquad (10.25)$$

Для частного случая $J=0$

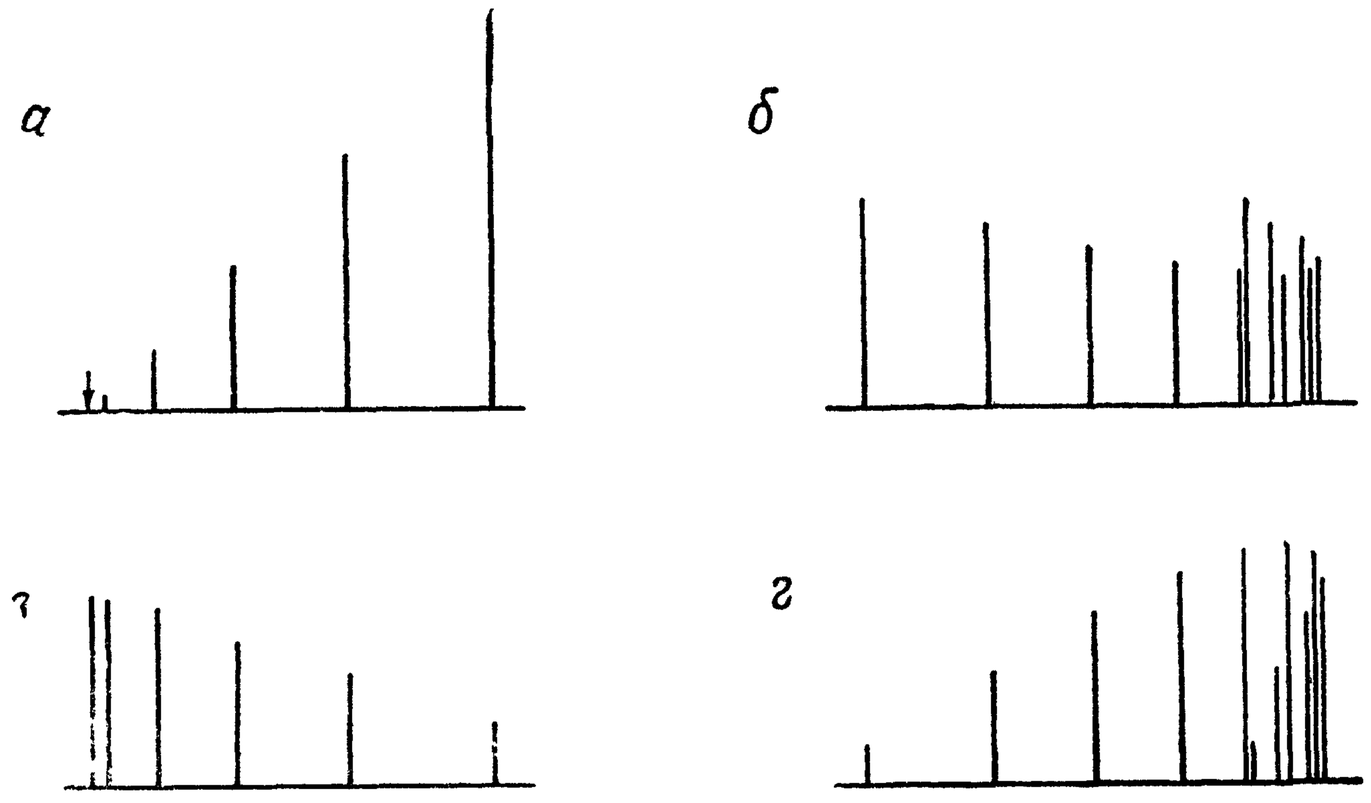
$$\nu=2B+\frac{4\mu^2E^2}{15Bh^2}.$$

Если $\Delta M=0$, то M не должно превышать наименьшее значение J в рассматриваемом переходе. Вследствие этого подсчет числа компонент (различающихся значением M^2) непосредственно дает величину наименьшего J в данном переходе. Однако в случае, когда $\Delta J=0$, интенсивность перехода быстро уменьшается с M^2. Компонента $M=0$ совершенно исчезает, а остальные компоненты с малым значением M могут оказаться довольно слабыми.

В том случае, когда наблюдаются не все штарковские компоненты, наибольшее значение M^2, а следовательно, и наименьшее значение J в данном переходе можно определить из относительных расстояний между компонентами. Расстояния между последовательными штарковскими компонентами возрастают с увеличением M в соответствии с равенством (10.24),

так что компоненты с большим значением M обычно легко отличить от компонент с меньшим M. Кроме того, точные измерения относительного расстояния для определенного значения E позволяют найти значения M^2 для каждой компоненты.

Обычно изменения в J легко вычислить из относительных интенсивностей штарковских компонент. Если $\Delta J = 0$, то из данных табл. 42 видно, что наибольшей интенсивностью обладает переход с самым большим значением M. Если $\Delta J = \pm 1$, то интенсивность пропорциональна $J'^2 - M^2$ и, следовательно, наибольшей интенсивностью обладает переход с наименьшим значением M.



Фиг. 56. Картина штарковского расщепления для некоторых типов переходов, включающих уровень $J=5$.

Относительные расстояния для компонент, соответствующих переходу $\Delta M=0$, зависят только от J и M. Для переходов $\Delta M=\pm 1$ эти расстояния в некотором степени зависят также и от энергии уровня, участвующего в переходе
$а$ — $J=5 \leftarrow 5$, $\Delta M=0$, стрелкой отмечена отсутствующая компонента, $б$ — $J=5 \leftarrow 5$, $\Delta M=\pm 1$, $в$ — $J=5 \leftarrow 6$ или $J=6 \leftarrow 5$, $\Delta M=0$, $г$ — $J=5 \leftarrow 6$ или $J=6 \leftarrow 5$, $\Delta M=\pm 1$

В последнем случае нет также ни одной компоненты, интенсивность которой равнялась бы нулю, так как J' по крайней мере на единицу больше M.

Исследование картины штарковского расщепления линии дает возможность непосредственно определить наименьшее значение J в наблюдаемом переходе, а также позволяет решить вопрос об изменении значения J при переходе. Схематическое изображение относительных расстояний и интенсивностей для нескольких типичных случаев штарковского расщепления приведено на фиг. 56.

Иногда знание абсолютной величины эффекта Штарка, т. е. значений констант A и B в (10.24), облегчает идентификацию переходов асимметричного волчка. Если, например, A или B велико, то можно ожидать, что к одному из энергетических уровней рассматриваемого перехода довольно близко примыкает другой уровень, так что разность энергий $W^0_{J_\tau} - W^0_{J'_{\tau'}}$ в знаменателе выражения (10.22) будет малой. Часто оказывается возможным оценить $W^0_{J_\tau} - W^0_{J'_{\tau'}}$ по величине A или B. В других случаях по величине A и B или их отношению можно сделать выбор между двумя или более возможными интерпретациями перехода.

§ 4. ЭФФЕКТ ШТАРКА ПРИ НАЛИЧИИ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ

Если имеется сверхтонкая структура, обусловленная ядерным спином I, то полный момент количества движения молекулы определяется квантовыми числами $F = J + I$, $J + I - 1$, ..., $|J - I|$, а не J. Проекция момента M_F на некоторое выбранное направление равна F, $F - 1$, ..., $-F$. Следовательно,

число штарковских компонент зависит от F, а не от J, и можно ожидать, что энергии штарковских компонент будут довольно сильно отличаться от рассмотренного выше случая, когда сверхтонкая структура отсутствовала. Рассмотрим три случая: слабые, сильные и промежуточные поля.

В случае слабых полей электрическое поле так мало, что энергия штарковского расщепления значительно меньше энергии взаимодействия между ядром и молекулой, т. е. энергии сверхтонкого расщепления. При этом волновые функции молекулы и сверхтонкая структура лишь незначительно возмущаются электрическим полем. Выражаясь классическим языком, прецессия молекулы под воздействием штарковского поля настолько медленна, что взаимодействие между ядром и молекулой возмущается только в очень малой степени. Состояние молекулы удовлетворительно описывается квантовыми числами I, J, F и M_F. Величина M_J — проекция J на направление электрического поля; она не является хорошим квантовым числом, т. е. не является интегралом движения молекулы. Каждая линия сверхтонкой структуры расщепляется вследствие эффекта Штарка на несколько компонент в соответствии с величиной M_F, однако это расщепление мало по сравнению со сверхтонким расщеплением.

В случае сильных полей энергия штарковского взаимодействия значительно больше энергии сверхтонкого расщепления. Молекула под воздействием электрического поля прецессирует настолько быстро, что ориентация ядра не может следовать за вращением молекулы. В этом случае говорят, что связь между **I** и **J** разорвана и сверхтонкая структура претерпевает радикальные изменения. F перестает быть хорошим квантовым числом, так как вектор, являющийся суммой **I** и **J**, больше не фиксирован по направлению. Для описания состояния молекулы оказываются пригодными квантовые числа I, J, M_I и M_J, где M_I — проекция **I** на направление поля. Энергии штарковского расщепления те же, что и в отсутствие сверхтонкой структуры, а последняя приводит к расщеплению каждого штарковского уровня; величина сверхтонкого расщепления значительно меньше расстояния между штарковскими уровнями. Электрическое поле может быть настолько большим, что энергия штарковского взаимодействия будет значительно превышать расстояние между вращательными уровнями, вследствие чего J больше не будет хорошим квантовым числом. В дальнейшем мы будем рассматривать только такие случаи, когда энергия штарковского взаимодействия велика по сравнению с энергией сверхтонкого взаимодействия и мала по сравнению с вращательной энергией, ибо эти случаи наиболее часто встречаются.

В случае промежуточных полей, т. е. при промежуточном взаимодействии, энергия сверхтонкого взаимодействия и энергия штарковского взаимодействия сравнимы по величине. При этом как M_J, так и M_F и F не являются хорошими квантовыми числами. Волновые функции представляют собой комбинации функций, соответствующих случаям сильного и слабого полей. Вычисление волновых функций и уровней энергий в этом случае обычно оказывается довольно сложным. Штарковское расщепление по величине сравнимо со сверхтонким расщеплением; относительные интенсивности различных компонент иногда сильно зависят от напряженности поля. Для оценки волновых функций, интенсивностей и энергий необходимо решать секулярные уравнения, которые могут быть высокого порядка, если J или I велико. Примером (хотя и довольно специальным) может служить детальное исследование эффекта Штарка в инверсионном спектре аммиака, произведенное Яухом [232].

Слабые электрические поля. Сверхтонкая структура в слабых полях не подвергается возмущению, поэтому штарковское расщепление можно вычислять так же, как и при отсутствии сверхтонкой структуры. Наблюдается эффект Штарка как первого, так и второго порядка (линейный и квадратичный). Для

симметричного волчка линейный эффект Штарка можно рассчитать, пользуясь векторной моделью. Энергия штарковского взаимодействия ΔW равна $-\mu\cos\theta E$, где $\mu\cos\theta$ — проекция дипольного момента на направление поля **E**. Пусть теперь μ направлено вдоль оси молекулы, или вдоль момента количества движения K, который прецессирует вокруг полного вращательного углового момента **J**. В свою очередь **J** прецессирует вокруг **F**, а **F** прецессирует вокруг направления поля **E**. Усредненный по времени $\cos\theta$ равен

$$\cos\theta = \cos(\mathbf{KJ})\ \cos(\mathbf{JF})\ \cos(\mathbf{FE}), \tag{10.26}$$

где, например, (**KJ**) — угол между двумя векторами **K** и **J**. Но

$$\cos(\mathbf{KJ}) = \frac{K}{J}\ ;\ \cos(\mathbf{JF}) = \frac{J^2+F^2-I^2}{2JF}\ ;\ \cos(\mathbf{FE}) = \frac{M_F}{F}\ ,$$

следовательно,

$$\Delta W = -\frac{\mu K M_F (J^2+F^2-I^2)\, E}{2J^2F^2}\ .$$

Известно, что при вычислениях на основе векторной модели квадрат любого вектора **J** следует заменять на $J(J+1)$, отсюда получаем

$$\Delta W = -\frac{\mu K\,[J(J+1)+F(F+1)-I(I+1)]\, M_F E}{2J(J+1)F(F+1)}\ . \tag{10.27}$$

Отметим, что ΔW пропорционально K и поэтому при $K=0$ линейный эффект Штарка отсутствует. Кроме того, если $F=1+J=M_F$, то (10.27) переходит в $\Delta W = -\mu EK/(J+1)$, что совпадает с выражением, которое получалось бы для $J=M_J$ в отсутствие сверхтонкой структуры. Однако во всех остальных случаях эффект Штарка вследствие сверхтонкой структуры видоизменяется. Более строгий вывод равенства (10.27) дали Лоу и Таунс [417].

Если волновую функцию состояния, обладающего сверхтонкой структурой, разложить по вращательным волновым функциям, которые характеризовали бы состояние в отсутствие сверхтонкой структуры, то эффект Штарка второго порядка можно вычислить в общем виде:

$$\psi(F,M,J_\tau,I) = \sum_{M_J} C(F,M,J,I,M_J)\, U(J_\tau,M_J)\, \varphi(I,M_I); \tag{10.28}$$

здесь $U(J_\tau,M_J)$ — волновая функция асимметричного волчка в состоянии с указанными квантовыми числами, а $\varphi(I,M_I)$ — волновая функция ядра со спином I, точная природа которой нас не интересует. В разложении имеются лишь те функции, для которых $M_I+M_J=M$. Коэффициенты $C(F,M,J,I,M_J)$ не зависят от квантового числа τ. Значения этих коэффициентов приведены в таблицах Кондона и Шортли (см. [64], стр. 76). В общем случае для асимметричного волчка без вырождения и без сверхтонкой структуры энергия эффекта Штарка второго порядка определяется выражением

$$\Delta W_{J_\tau} = (A_{J_\tau} + B_{J_\tau} M_J^2)\, E^2. \tag{10.23}$$

С помощью равенства (10.28) можно показать, что энергия эффекта Штарка второго порядка при наличии сверхтонкой структуры равна

$$\Delta W_{FJ_\tau} = \sum_{M_J} |\,\mathrm{C}(F,M,J,I,M_J)\,|^2 (A_{J_\tau} + B_{J_\tau} M_J^2)\, E^2. \tag{10.29}$$

Это выражение характеризует полный эффект Штарка, который представляет собой сумму эффектов Штарка для каждого значения M_J, умноженных на вероятность C^2 состояния молекулы с определенным значением M_J.

Выражение (10.29) справедливо, пока энергия сверхтонкого расщепления, как это бывает в обычных случаях, мала по сравнению с расстоянием между вращательными уровнями. Сумма всех вероятностей $\sum_{M_J} C(F,M,J,I,M_J)^2$ равна единице, а значение другой суммы

$$\sum_{M_J} |C(F,M,J,I,M_J)|^2 M_J^2$$

можно получить из выражения, которое приведено в работе Фано [290]. Если все это учесть, то выражение (10.29) переходит в следующее:

$$\Delta W_{FJ_\tau} = A_{J_\tau} E^2 + \\ + B_{J_\tau} \left\{ [3M^2 - F(F+1)] \frac{3D(D-1) - 4F(F+1)J(J+1)}{6F(F+1)(2F-1)(2F+3)} + \frac{J(J+1)}{3} \right\} E^2, \quad (10.30)$$

где $D = F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)$. Следовательно, эффект Штарка в слабых полях для асимметричного волчка при наличии сверхтонкой структуры можно выразить через коэффициенты A и B, характеризующие эффект Штарка в отсутствие сверхтонкой структуры. Выражение (10.30) применимо к линейной молекуле (или к симметричному волчку в случае $K = 0$), для которой это выражение сводится к следующему (приведенному у Фано [290]):

$$\Delta W_J = -\frac{\mu^2 E^2}{Bh} \frac{[3M^2 - F(F+1)]\,[3D(D-1) - 4F(F+1)J(J+1)]}{2J(J+1)(2J-1)(2J+3)\,2F(F+1)(2F-1)(2F+3)}. \quad (10.31)$$

При наличии сверхтонкой структуры эффект Штарка в слабых полях можно выразить через квантовые числа, вращательные энергии и интенсивности линий, приведенные в Приложении V (ср. Мицушима [939]), а коэффициенты A_J и B_{J_τ} в (10.30) можно оценить с помощью (10.22).

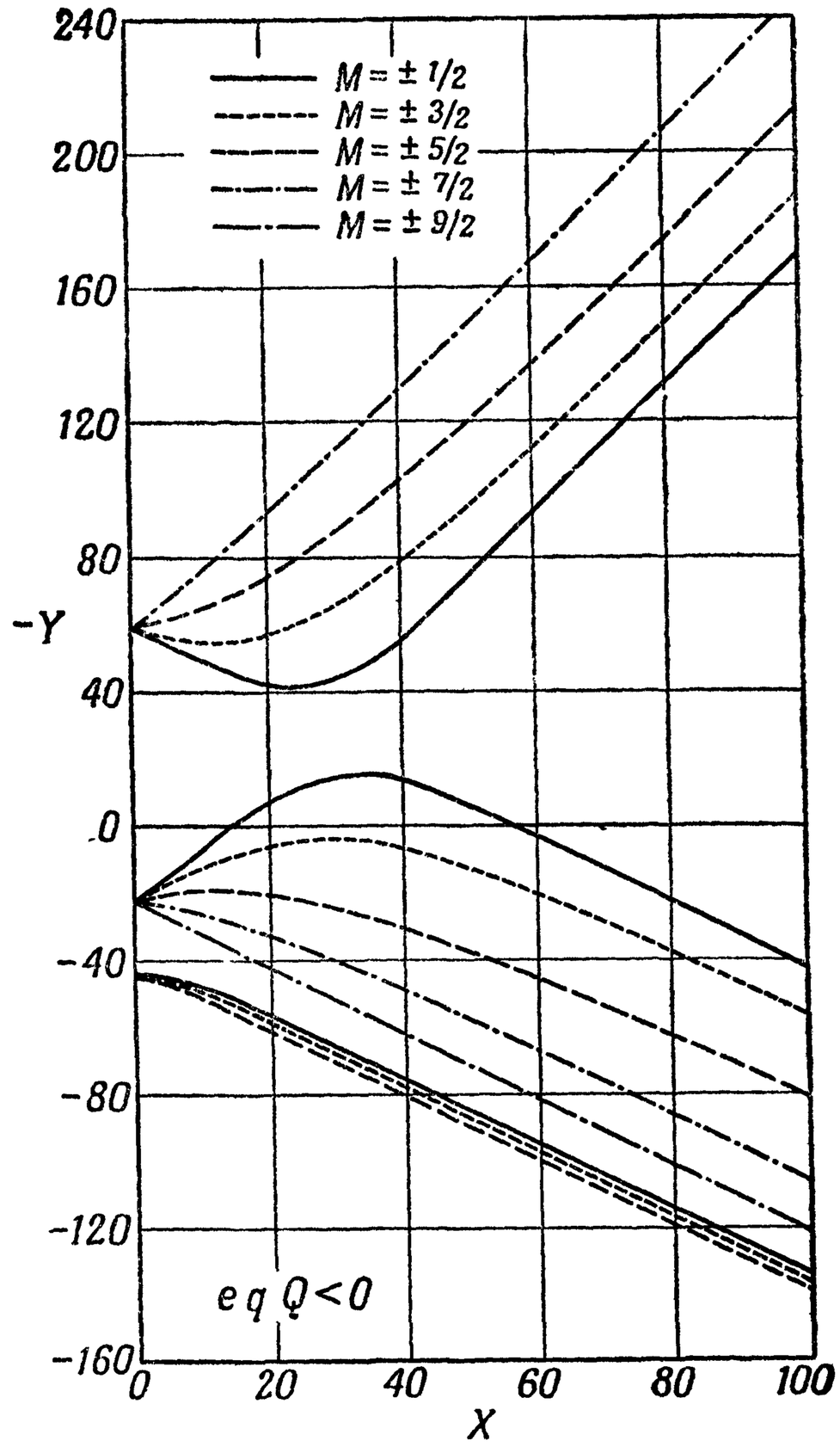
Сильные электрические поля. Энергия штарковского расщепления в сильных полях значительно превышает энергию сверхтонкого взаимодействия. Пока $|M_J| \neq 1$, штарковское расщепление совпадает с тем, которое наблюдается при отсутствии сверхтонкой структуры, а сверхтонкую структуру можно рассматривать как малое возмущение. Энергия сверхтонкого расщепления, обусловленного магнитным дипольным моментом ядра, равна $W = a\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}$. В рассматриваемом случае энергия описывается выражением $W(\mu) = aM_I M_J$, где M_I пробегает значения I, $I-1$, ..., $-I$ для каждого возможного значения M_J. Обычно магнитная сверхтонкая структура очень мала, так что почти всегда имеет место случай сильного поля. Энергия сверхтонкого взаимодействия, обусловленного квадрупольным моментом ядра в сильных полях (и когда $|M_J| \neq 1$), равна

$$W(Q) = \frac{eqQ}{4I(2I-1)(2J-1)(2J+3)} \left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] \times \\ \times [3M_I^2 - I(I+1)]\,[3M_J^2 - J(J+1)]. \quad (10.32)$$

В случае сильных полей, когда $|M_J| = 1$ и $K = 0$, величина M_J не всегда является «хорошим» квантовым числом, так как вне зависимости от того, насколько мала константа квадрупольной связи eqQ, квадрупольные эффекты могут вызвать переходы между вырожденными уровнями $M_J = 1$ и $M_J = -1$. Между другими парами вырожденных уровней (за исключением тех, для которых $\Delta M_J = \pm 2$) квадрупольное взаимодействие не вызывает переходов. Полный момент количества движения вдоль направления поля должен оставаться постоянным, так что $M = M_J + M_I$ оказывается хорошим квантовым числом, хотя величины M_J и M_I порознь ими не являются. Когда $M = I + 1$ или $M = I$, M_J может иметь значение только ± 1, вследствие

чего состояние $M_J = -1$ не наблюдается и энергии характеризуются просто выражением (10.32). Во всех остальных случаях следует решать секулярное уравнение второй степени Фано [290].

Промежуточные электрические поля. В случае промежуточных полей штарковская энергия и энергия сверхтонкого взаимодействия сравнимы по величине. Уровни энергии должны быть определены из решения уравнения второго или более высокого порядка. Если J или I мало, то такие решения не сопряжены с большими трудностями, так как самое сложное уравнение имеет порядок $2J+1$ или $2I+1$ (смотря по тому, какая из этих величин меньше). Эти уравнения исследовал Фано [290], а также Лоу и Таунс [417]. Сверхтонкие энергетические уровни при любой напряженности электрического поля в частном случае симметричной молекулы при $K=0$, $J=1$ и $I={}^7/_2$ изображены на фиг. 57. Видно, что каждая отдельная компонента в зависимости от того, осуществляются ли условия сильного или слабого поля, может меняться самым различным способом. Поведение компоненты с $M=J+I$ всегда имеет простой характер, так как эта компонента описывается линейным секулярным уравнением, так что штарковская и «сверхтонкая» энергии просто складываются, не влияя друг на друга. Изменение энергии этого уровня ($M={}^9/_2$) на фигуре изображено прямой линией. Для сравнения на фиг. 58 показана экспериментально измеренная сверхтонкая структура. Там же приведены и теоретические кривые для промежуточных полей.



Фиг. 57. Изменение энергии линейной молекулы под влиянием эффекта Штарка; $J=1$.

Сверхтонкая квадрупольная структура обусловлена ядром со спином $I={}^7/_2$.

$$X = -\frac{21\,h^2}{2\,B\,eq\,Q}\,\mu^2 E^2,$$

$$Y = \frac{420\,W}{eq\,Q},$$

где W—сумма сверхтонкой и штарковской энергий (Фано [290]).

Эффект Штарка при наличии сверхтонкой структуры, обусловленной двумя ядрами. Эффект Штарка еще более усложняется, если сверхтонкая структура обусловлена двумя ядрами. Случай сильного поля довольно прост, так как энергия сверхтонкого расщепления равна сумме энергий сверхтонкого расщепления, которое обусловливалось бы каждым ядром в отдельности. Если, например, два ядра имеют соответственно квадрупольные моменты Q_1 и Q_2, то сверхтонкая энергия в случае сильного поля равна $W(Q_1)+W(Q_2)$, где $W(Q)$ определяется равенством (10.32). В слабых или промежуточных полях положение сложнее. Случай двух ядер, одно из которых имеет квадрупольный и магнитный дипольный моменты, а другое — только лишь магнитный дипольный момент, рассмотрен Ниренбергом, Раби и Слотником [329].

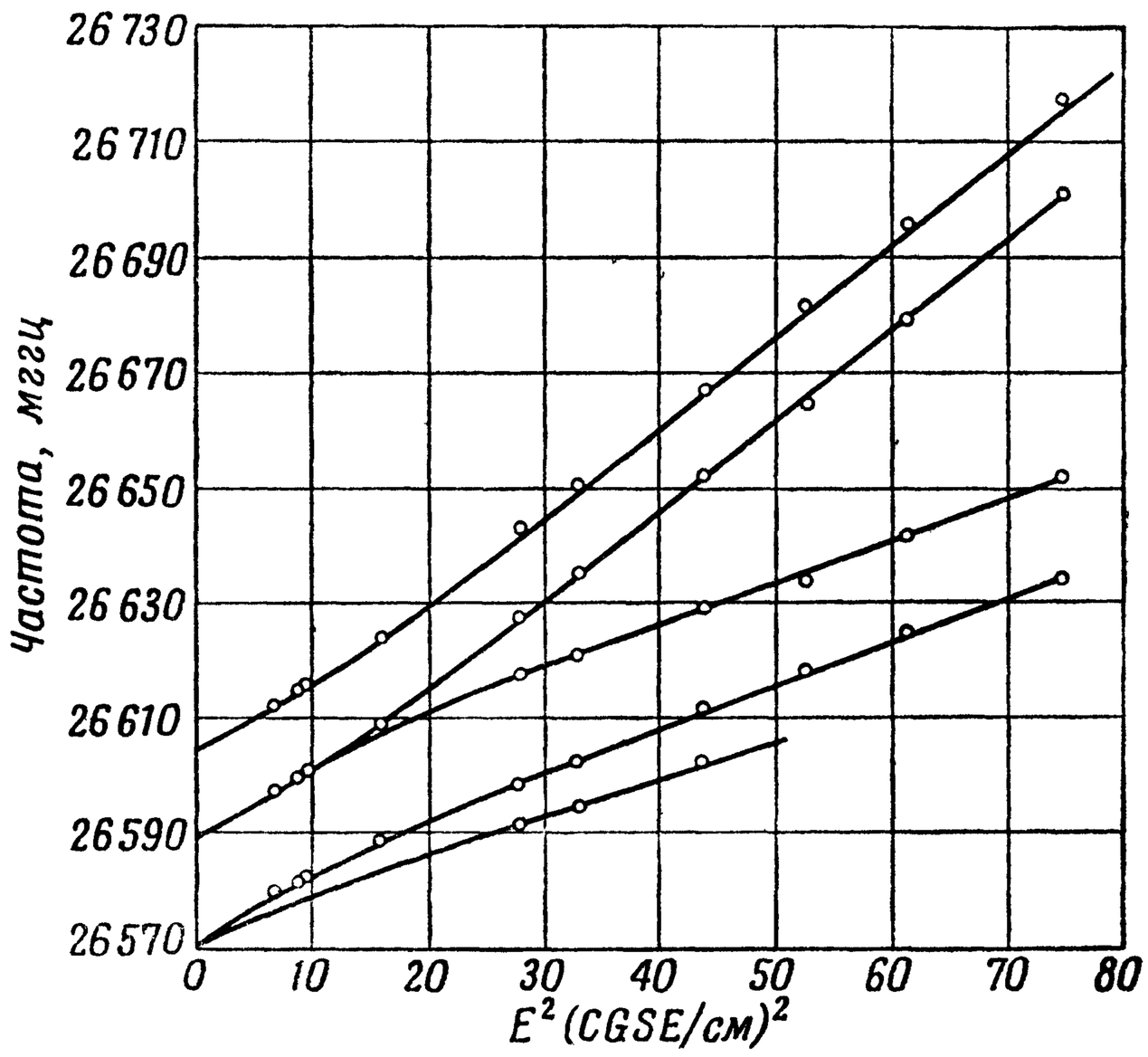
Относительные интенсивности штарковских компонент линий сверхтонкой структуры. Относительные интенсивности штарковских компонент в слабом и сильном полях при наличии сверхтонкого расщепления близки к интенсивностям, полученным в отсутствие сверхтонкого расщепления. При очень слабых полях относительные интенсивности штарковских компонент одной из линий сверхтонкой структуры определяются следующим образом:
если $\Delta F = 0$ и $\Delta M_F = 0$, то

$$I \sim M_F^2; \tag{10.33}$$

если $\Delta F = \pm 1$ и $\Delta M_F = 0$, то

$$I \sim F'^2 - M_F^2, \tag{10.34}$$

где F' — наибольшее из двух значений F, соответствующих данному переходу. В сильных полях относительные интенсивности каждой из штар-



Фиг. 58. Зависимость частоты всех компонент перехода $J=1 \leftarrow 0$ молекулы CH_3Cl^{35} от напряженности электрического поля.

Кривые рассчитаны для $\mu=1{,}869$ *дебая* (Шульман, Дейли и Таунс [557]).

ковских компонент такие же, как и при отсутствии сверхтонкого расщепления, т. е. при $\Delta J = 0$ и $\Delta M_J = 0$

$$I \sim M_J^2, \tag{10.35}$$

при $\Delta J = \pm 1$ и $\Delta M_J = 0$

$$I \sim J'^2 - M_J^2. \tag{10.36}$$

Каждая из этих штарковских компонент расщепляется на сверхтонкие компоненты одинаковой интенсивности, соответствующие различным M_I. При сверхтонком расщеплении, обусловленном квадрупольным взаимодействием, компоненты $\pm M_I$ имеют одну и ту же энергию, поэтому все сверхтонкие линии имеют одинаковую интенсивность, за исключением линии с $M_I = 0$, интенсивность которой вдвое меньше всех остальных. Интенсивности компонент при средних полях можно оценить интерполяцией результатов для двух крайних случаев слабого и сильного полей. Эти интенсив-

ности можно определить точно, если решить уравнения, которые встречаются при вычислении точных значений энергии для средних полей (Лоу и Таунс [417]).

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ МОЛЕКУЛ

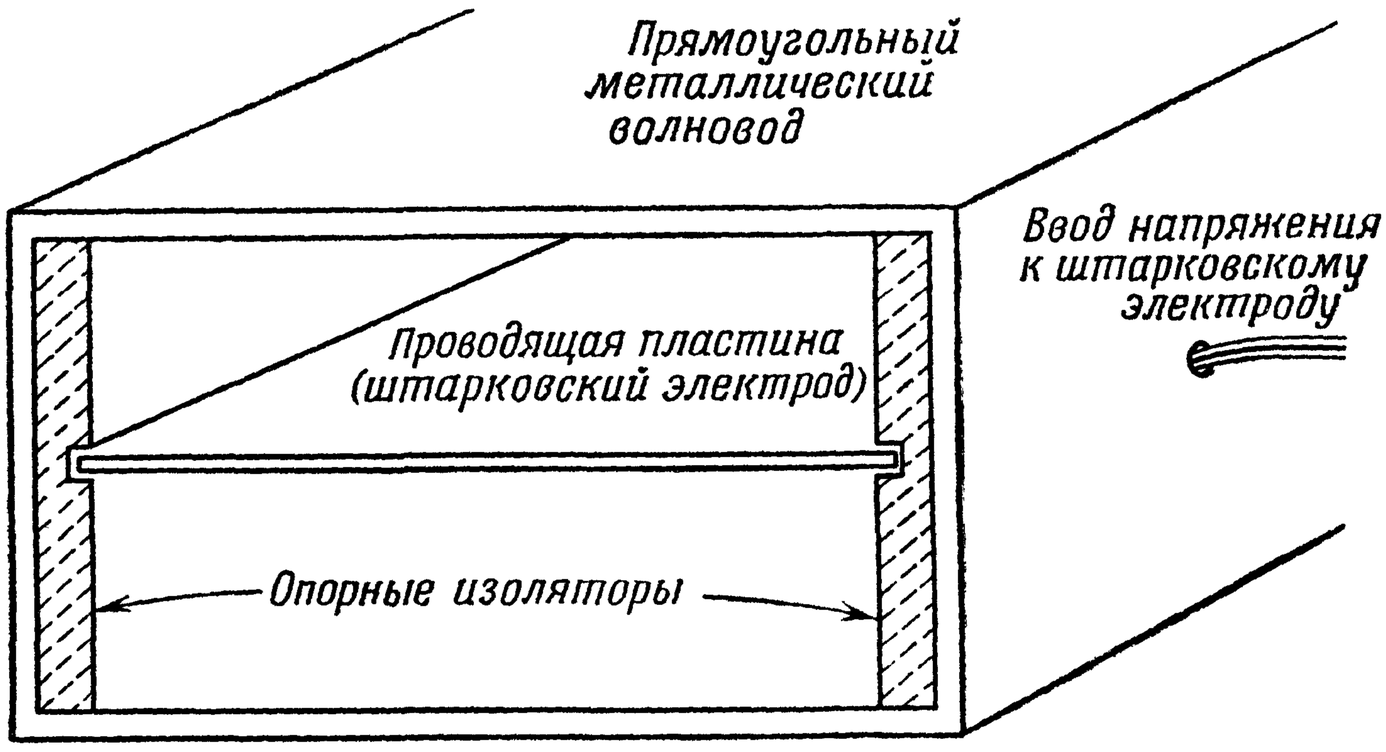
Кроме того, что исследование эффекта Штарка помогает идентифицировать переходы и дает хороший метод модуляции линий поглощения с целью улучшения условий обнаружения сигнала, его измерение представляет собой точный и удобный способ определения молекулярных дипольных моментов, ибо величина эффекта Штарка зависит от произведения дипольного момента на напряженность электрического поля. Для таких измерений необходимо достаточно однородное электрическое поле, напряженность которого известна.

Для наблюдений эффекта Штарка наиболее часто употребляется волноводная ячейка, конструкция которой приведена на фиг. 59. Электрическое поле создается плоским электрическим электродом (пластиной), помещенным внутри волновода. Сверхвысокочастотное поле пересекается этим электродом в плоскости, перпендикулярной напряженности этого поля, поэтому электрод может лишь незначительно его исказить и не препятствует распространению сверхвысокочастотной волны. В волноводе электрод обычно укрепляется при помощи узких изолирующих полосок с продольным пазом, изготовленных из полистирена, тефлона или какого-либо другого диэлектрика, который на сверхвысоких частотах обладает не слишком большими потерями. Электрический контакт обычно осуществляется с помощью проводника, пропущенного через небольшое отверстие в середине узкой стороны волновода, так что между электродом и волноводом может быть приложено постоянное или низкочастотное переменное напряжение.

Из фиг. 60 видно, что электрическое поле в «штарковском волноводе» имеет значительные неоднородности только около краев электрода и что в центре волновода оно параллельно направлению сверхвысокочастотного электрического поля. Наличие диэлектрических вкладышей небольшого размера изменяет поле в незначительной степени. Характер эквипотенциальных поверхностей в волноводе с диэлектриком исследован в работе Шарбо [548]. К счастью, наиболее существенна центральная часть волновода, где нет искажений. Напряженность высокочастотного электрического поля E пропорциональна $\sin \pi y/L$, причем L — ширина волновода, а y — расстояние от одного из его концов. Вероятность перехода, пропорциональная E^2 или $\sin^2 \pi y/L$, достигает максимального значения в центре волновода и равна нулю по краям. Если давление газа в волноводе достаточно велико и молекулы за время перехода не успевают пройти значительное расстояние (т. е. если длина свободного пробега много меньше L), то большая часть переходов будет происходить вблизи центра волновода. А так как в центре волновода штарковское и сверхвысокочастотное электрические поля параллельны, то преобладать будут переходы $\Delta M = 0$. Действительно, при нормальном типе волны в волноводе (TE_{01}) переходы $\Delta M = \pm 1$ оказываются слишком слабыми для того, чтобы их можно было наблюдать, хотя в некоторой области вблизи от края электрода такие переходы происходят.

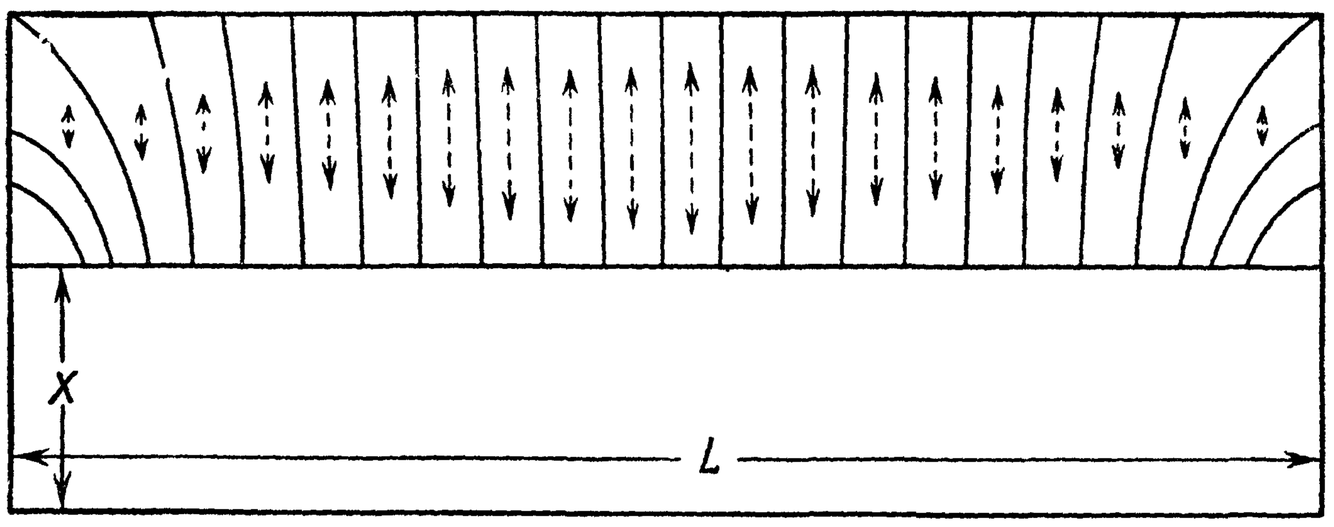
Если отношение ширины волновода L к X — расстоянию между электродом и широкой стенкой волновода достаточно велико, то можно считать, что происходят лишь переходы $\Delta M = 0$, и при вычислении молекулярных дипольных моментов предполагать поле однородным и равным по величине полю в центре волновода. Шульман и Таунс [559] получили приближенное аналитическое выражение для компонент штарковского поля и, пользуясь этим выражением, оценили влияние неоднородности поля для различных волноводов. Для волновода с отношением $L/X = 6$

измеренный дипольный момент необходимо ввиду неоднородности поля уменьшить на 0,2%, а для $L/X = 5$ эта поправка почти вдвое больше. Для таких волноводов интенсивности переходов $\Delta M = \pm 1$ составляют всего несколько десятых процента от интенсивностей переходов $\Delta M = 0$. Штарковские компоненты заметно уширены, хотя положение центра каждой компоненты под влиянием неоднородностей поля искажается лишь в малой степени. Для волновода с $L/X = 6$ ширина штарковской компоненты, обусловленная неоднородностями поля, составляет приблизительно 0,04 расстояния между компонентами. Следовательно, рост сдвига частоты, обусловленного



Фиг. 59. Схема волноводной ячейки для исследования эффекта Штарка.

Изолированная центральная металлическая пластина параллельна широкой стороне волновода. Электрическая связь с этой пластиной осуществлена с помощью проводника, пропущенного через небольшое отверстие в центре узкой стороны волновода.



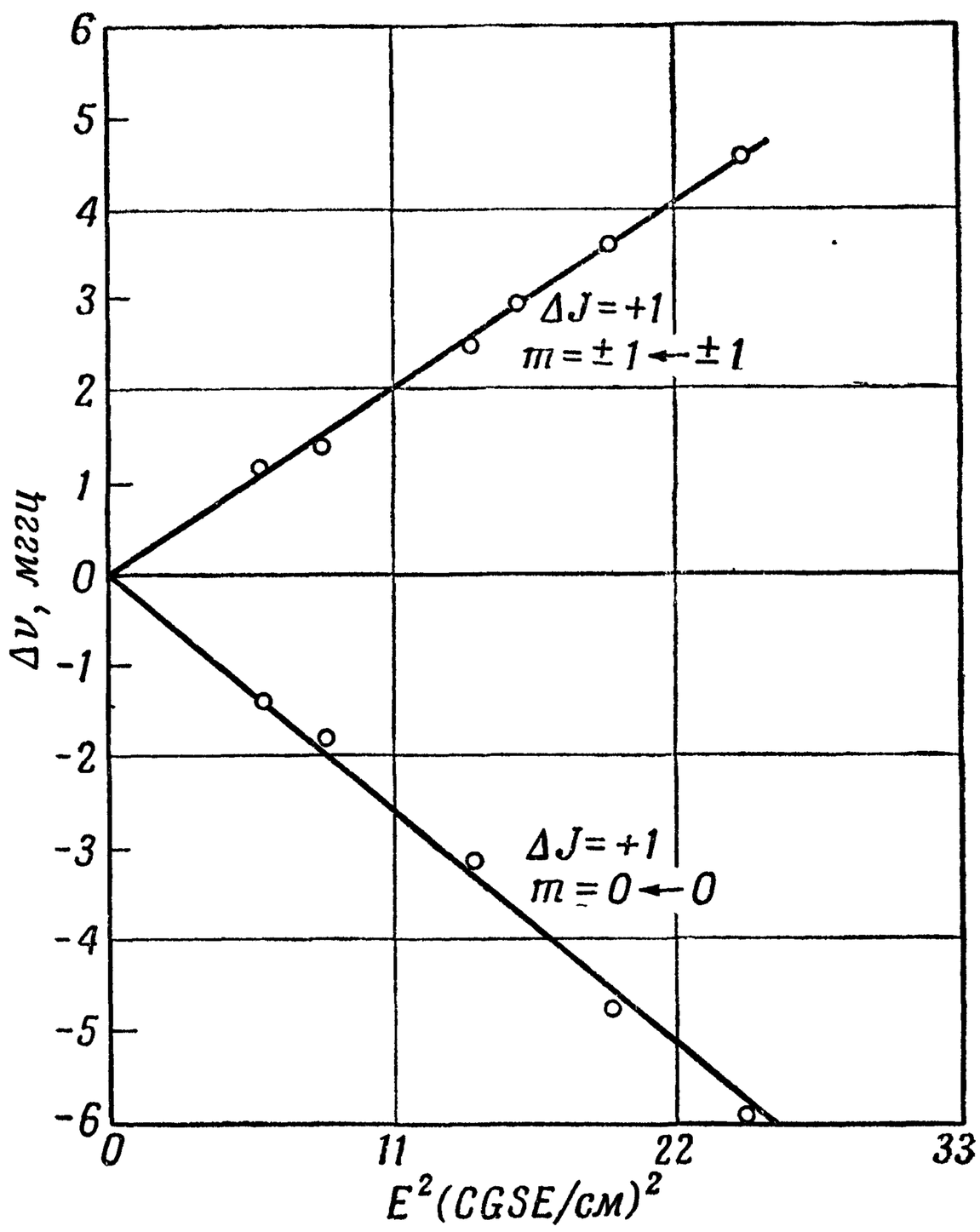
Фиг. 60. Распределение электрических полей в «штарковском волноводе».

Предполагается, что диэлектрические вкладыши бесконечно тонкие. Направление постоянного или низкочастотного поля показано сплошными линиями. Число линий на единицу длины пропорционально интенсивности. Сверхвысокочастотное поле всюду совпадает с направлением пунктирных линий, длина которых пропорциональна интенсивности поля. В нижней части волновода картина полей та же самая. На фигуре это не показано (Шульман, Дейли и Таунс [557]).

эффектом Штарка, делает линию шире и слабее. По этой причине обычно нельзя допускать, чтобы отдельные штарковские компоненты были разнесены более чем на несколько сотен мегагерц.

Если электрическое поле E известно, а переход с достоверностью идентифицирован, то из измерений сдвига частоты, обусловленного эффектом Штарка, можно определить μ — дипольный момент молекулы. Соответствующее выражение для энергии штарковского взаимодействия (из приведенных выше) следует, конечно, выбирать, основываясь на измеренной величине произведения μE. Особенно просто это сделать в случае линейных молекул,

спектр которых не имеет сверхтонкой структуры. Если $K \neq 0$, то можно пользоваться выражением (10.5а); эффект Штарка линейно зависит от E до тех пор, пока штарковское расщепление не слишком велико и члены второго порядка по E^2 не становятся существенными. Обычно весьма удобно исследовать наиболее сильно разнесенные штарковские компоненты, так как они достаточно изолированы и легко могут быть промерены. Однако для расчета часто можно использовать и другие, не удовлетворяющие таким требованиям компоненты. Кроме того, измерения можно проводить при нескольких различных значениях напряженности поля. Если построить график зависимости величины расщепления от поля E, то оказывается, что все точки лежат на прямой линии, наклон которой определяет коэффициент перед E в равенстве (10.5а), т. е. $2\mu KM/J(J+1)(J+2)h$. Значение E, конечно, следует выражать в абсолютных электростатических единицах, т. е. в вольтах на сантиметр, деленных на 299,8. Если $K=0$, то расстояние между штарковскими компонентами пропорционально E^2. И в этом случае обычно удобно исследовать компоненты с наибольшей величиной штарковского расщепления и затем строить график зависимости измеренных значений расщепления от E^2, причем снова получается прямая линия, как это и показано на фиг. 61. Наклон этой прямой равен коэффициенту перед E^2 в (10.25); и, следовательно, измерив этот наклон, можно определить величину μ. Такие же измерения можно проделать и при наличии сверхтонкой структуры, но интерпретация штарковского расщепления при помощи выражений (10.30) и (10.32) или вычисления энергий для промежуточных полей обычно сложнее. Кроме того, в случае промежуточных полей относительные интенсивности и расстояния между штарковскими компонентами часто изменяются в зависимости от напряженности поля, вследствие чего следует обращать особое внимание на выбор и идентификацию какой-либо определенной компоненты.



Фиг. 61. Сравнение теории с экспериментальными измерениями эффекта Штарка у линейной молекулы OCS.

Переход $J=2 \leftarrow 1$ (Стрендбер, Вентинк и Кил [445]).

Для калибровки любого штарковского спектроскопа, предназначенного для измерений дипольных моментов, удобно пользоваться молекулой OCS, дипольный момент которой в основном колебательном состоянии измерен с большой точностью. Если расстояние X между электродами неизвестно и по напряжению, подаваемому на штарковский электрод, нельзя точно определить напряженность поля E, то измерения эффекта Штарка у молекулы OCS, для которой известен дипольный момент, позволяют определить коэффициент пропорциональности между напряжением и напряженностью поля. Среднее из опубликованных значений дипольного момента молекулы $O^{16}C^{12}S^{32}$ в основном состоянии равно $0{,}709 \pm 0{,}003 \cdot 10^{-18}$ CGSE, или 0,709 *дебая*.

Исследование эффекта Штарка позволяет также определять дипольные

моменты молекул типа асимметричных волчков. В том случае, когда молекула обладает симметрией, достаточной для того, чтобы дипольный момент был направлен вдоль одной из главных осей, с помощью (10.22) можно вычислить коэффициент при μ^2E^2 и, следовательно, довольно просто определить μ. При неизвестном направлении дипольного момента эффект Штарка должен быть измерен для нескольких линий. Полученные таким путем значения коэффициентов при E^2 позволяют вычислить значения проекций дипольного момента μ на главные оси. Подобные случаи редки, однако даже в таких молекулах на основе измерений штарковского расщепления можно установить направление дипольного момента. Все остальные методы измерений дают возможность определять лишь величину дипольного момента молекулы

Определение дипольного момента путем измерения эффекта Штарка не только позволяет определять направление дипольного момента, но и обладает некоторыми другими преимуществами. Благодаря этому методу можно измерять небольшие (порядка 0,1 *дебая*) значения дипольного момента почти с такой же точностью, как и большие значения дипольного момента (т. е. около 0,2% для волноводов типа, изображенного на фиг. 59). Если сконструировать радиоспектроскоп с однородным полем, то дипольные моменты, безусловно, можно будет измерять с точностью до 0,01% или даже большей. Другое преимущество радиоспектроскопического метода по сравнению с классическим методом измерения диэлектрической постоянной заключается в том, что дипольный момент может быть определен для газов, значительно загрязненных посторонними примесями. Для измерений необходимо лишь выбрать те линии поглощения, которые принадлежат интересующей нас молекуле.

Рассматриваемым методом можно измерять не только среднее по различным колебательным состояниям молекулы значение дипольного момента, но и значения его для каждого отдельного колебательного состояния. Таким образом было обнаружено, что дипольный момент молекулы OCS в первом возбужденном состоянии, соответствующем изгибным колебаниям, равен 0,700 *дебая*, что на 1,2% меньше значения 0,709 для нижнего состояния Это изменение в дипольном моменте определяется не только изгибными колебаниями, т. е. изменением относительного расположения связей O — C и C — S, но также и изменениями волновых функций электронов, участвующих в образовании связи. Колебательные энергии различных изотопических комбинаций молекулы несколько отличаются, вследствие чего с большой вероятностью можно ожидать, что такие комбинации будут иметь различные дипольные моменты. Однако обычно различие масс изотопов изменяет колебательную энергию в меньшей степени, чем колебательное возбуждение. Поэтому можно ожидать, что изменение дипольного момента очень мало и не превышает нескольких десятых процента (за исключением, вероятно, случая замещения водорода дейтерием). Так, например, для OCS^{32} и OCS^{3}_{4} дипольные моменты различаются менее чем на 0,2%.

§ 6. ЗАПРЕЩЕННЫЕ ПЕРЕХОДЫ. ИЗМЕНЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ ЭФФЕКТОМ ШТАРКА

Электрическое поле изменяет не только вращательные энергии молекул, но и ее волновые функции, что в свою очередь приводит к изменению матричных элементов дипольных моментов и интенсивностей переходов. Пусть ψ_1 — волновая функция, соответствующая одному из уровней энергии молекулы в отсутствие поля, и ψ_2 — волновая функция, соответствующая другому уровню при том же условии. Если $\psi_1(E)$ и $\psi_2(E)$ — функции, измененные приложенным электрическим полем, и если E не слишком велико, то

$$\psi_1(E) = \psi_1 + \sum_n{}' C_{1n}\psi_n \,, \tag{10.37}$$

где

$$C_{1n} = \frac{\mu_{1n} E}{W_1 - W_n};$$

μ_{1n} — матричный элемент дипольного момента для перехода между невозмущенными состояниями, обозначенными одно через 1 и другое через n; W_1 и W_n — энергии этих двух состояний. Штрих при знаке суммы означает суммирование по всем состояниям, за исключением уровня с индексом 1. Если имеются вырожденные уровни, такие, что $W_1 = W_n$ (как это и наблюдается при K-вырождении у молекулы типа симметричного волчка), то расходимость некоторых членов в выражении (10.37) можно уничтожить, выбрав волновые функции таким образом, чтобы $\mu_{1n} = 0$. Аналогично

$$\psi_2(E) = \psi_2 + \sum_n{}' C_{2n}\psi_n. \tag{10.38}$$

Вероятность перехода между состояниями 1 и 2 характеризуется матричным элементом дипольного момента [как и в (1.59)]

$$\mu_{12}(E) = \int \psi_1^*(E)\,\mu_z\,\psi_2(E)\,d\tau. \tag{10.39}$$

Подстановка (10.37) и (10.38) в (10.39) приводит к следующему выражению:

$$\mu_{12}(E) = \mu_{12} + \sum_n{}' E\left(\frac{\mu_{1n}\mu_{n2}}{W_1 - W_n} + \frac{\mu_{2n}\mu_{n1}}{W_2 - W_n}\right), \tag{10.40}$$

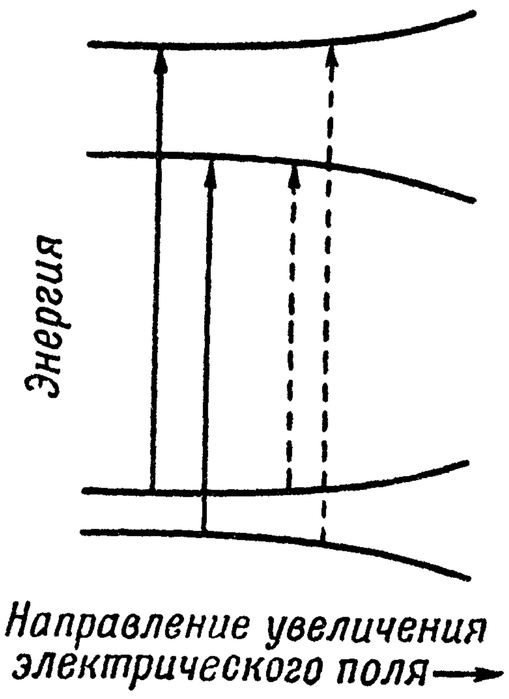
где μ_{12} — матричный элемент дипольного момента при отсутствии поля. Выражение (10.40) справедливо до тех пор, пока волновые функции не слишком возмущаются электрическим полем, т. е. пока $\mu E/(W_1 - W_n) \ll 1$. Величину E следует считать положительной, а относительные фазы матричных элементов такими, что

$$|\mu_{12}(E)| = |\mu_{12}| + \sum_n{}' |\mu_{1n}||\mu_{2n}| E\left(\frac{1}{W_1 - W_n} + \frac{1}{W_2 - W_n}\right). \tag{10.41}$$

Последнее выражение позволяет оценить величину изменения интенсивности перехода, ибо, в соответствии с (1.49), интенсивность пропорциональна $|\mu|^2$. Отметим, что относительное изменение интенсивности различных штарковских компонент обычно неодинаково, например матричные элементы μ_{1n} и т. д. зависят от магнитного квантового числа M.

Если $|\mu_{12}|$ не слишком мало, то из (10.41) вытекает лишь малое относительное изменение матричного элемента дипольного момента, а значит, и интенсивности. Подобными изменениями интенсивности обычно можно пренебречь, так как точность измерения интенсивности вообще не превышает 5%. Влияние эффекта Штарка на расположение энергетических уровней можно определить с большей определенностью, так как частоты переходов наблюдаются и измеряются с очень высокой точностью. Если оказывается, что $|\mu_{12}|$ равно нулю, то в этом случае говорят, что такой переход «запрещен» (по крайней мере при отсутствии поля). Электрическое поле может настолько исказить волновую функцию, что $|\mu_{12}(E)|$ из (10.41) станет отличным от нуля и в присутствии электрического поля эти переходы будут наблюдаться. Если вероятность перехода в отсутствие поля равна нулю, то такое изменение в интенсивности и появление новых линий легко могут быть замечены, даже если эти линии сравнительно слабы. Интенсивность таких «запрещенных» линий, как это следует из (10.41), пропорциональна E^2.

Если два энергетических уровня расположены достаточно близко друг к другу, то вследствие возможного значительного искажения расположения уровней разложения (10.37), а значит, и (10.41) перестают быть справедливыми. Этот случай был уже рассмотрен выше (см. стр. 233); примером могут служить расщепленные на малую величину уровни слегка асимметричного волчка или l-удвоение уровней линейной молекулы в возбужден-



Ф и г. 62. Запрещенные переходы между парами слегка расщепленных уровней слегкаа симметричного волчка с малой асимметрией.

Сплошными линиями указаны разрешенные переходы; пунктирные линии соответствуют запрещенным переходам, которые наблюдаются лишь после наложения электрического поля.

ном вырожденном колебательном состоянии. Фиг. 62 иллюстрирует этот пример. Как и в выражении (10.12), возмущенные волновые функции являются комбинациями двух невозмущенных волновых функций

$$\begin{aligned} \psi &= a(E)\,\psi_1^0 + b(E)\,\psi_2^0, \\ \psi' &= -b'(E)\,\psi_1'^0 + a'(E)\,\psi_2'^0. \end{aligned} \tag{10.42}$$

Здесь штрихом отмечены величины, относящиеся к самому верхнему уровню на фиг. 62, а не отмеченные штрихом — к самому нижнему. Коэффициенты a, b или a', b' определяются формулами (10.16). Матричный элемент дипольного момента $\int \psi \mu_z \psi' d\tau$, пропорциональный $a'b - ab'$, равен нулю при отсутствии электрического поля; матричный элемент имеет максимальное значение при полях, для которых $\mu E\varphi \approx W_{10} - W_{20}$. При сильных электрических полях матричный элемент вновь обращается в нуль. Интенсивность этих запрещенных переходов заметно зависит от магнитного квантового числа M. Если, например, $M = 0$, то для слегка асимметричного волчка матричный элемент φ для перехода между состояниями 1 и 2 равен нулю, т. е. запрещенные переходы типа $\Delta M = 0$ не наблюдаются.

§ 7. ПОЛЯРИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

До сих пор мы рассматривали лишь взаимодействие постоянного дипольного момента молекулы с электрическим полем. Но в молекуле, находящейся в электрическом поле, кроме того, может измениться относительное расположение электронов и атомов, что приведет к поляризации и изменению энергии молекулы. Хотя эффект Штарка этого типа значительно меньше, чем рассмотренный выше, однако им не всегда можно пренебрегать. Энергия штарковского взаимодействия, обусловленная поляризацией молекулы, может быть найдена с помощью второго приближения теории возмущений. Метод расчета в принципе совпадает с тем, который уже применялся для вычисления более сильных взаимодействий. Окончательное выражение имеет следующий вид (Холден и Вильсон [298]):

$$\nabla W_p \triangleq \frac{E^2}{2(2J+1)} \sum_{x=a,\,b,\,c} P_{xx} \sum_{\tau'} \left[\frac{J^2 - M^2}{J(2J-1)} {}^{x}S_{J\tau,\,J-1\tau'} + \right.$$

$$\left. + \frac{M^2}{J(J+1)} {}^{x}S_{J\tau J\tau'} + \frac{(J+1)^2 - M^2}{(J+1)(2J+3)} {}^{x}S_{J\tau,\,J+1\tau'} \right]. \tag{10.43}$$

Это равенство аналогично выражению (10.22); здесь также P_{xx} — компонента тензора поляризуемости относительно одной из главных осей инерции $x = a$, $x = b$ или $x = c$ в молекуле, т. е. поляризуемость по одному из этих направлений. Так же как и в (10.22), поляризуемость P_{xx} равна следующей сумме:

$$P_{xx} = 2 \sum_n \frac{\mu_{0n}^2}{W_0 - W_n}, \tag{10.44}$$

где μ_{0n}^2 — матричный элемент дипольного момента для перехода между основным состоянием молекулы и каким-либо возбужденным электронным или колебательным состоянием, а $W_0 - W_n$ — разность энергий этих уровней. Матричный элемент μ_{0n} по величине не слишком превышает 1 *дебай*, или

10^{-18} CGSE, разность $W_0 - W_n$ для колебательных состояний составляет несколько сотен обратных сантиметров, а для возбужденных электронных состояний — несколько тысяч. Следовательно, в большинстве случаев ΔW_p меньше 10^{-4}, т. е. по величине совпадает с эффектом Штарка второго порядка, описываемого равенством типа (10.22), ибо вращательные уровни энергии расположены приблизительно в 1000 раз ближе друг к другу, чем колебательные уровни, вследствие чего и разность энергий в знаменателе во столько же раз меньше. Кроме того, матричный элемент μ_{0n} для перехода между колебательными уровнями обычно меньше матричного элемента, соответствующего переходам между вращательными уровнями.

Переходы между вращательными уровнями в неполярных молекулах. Вращательные переходы в неполярных молекулах могут быть возбуждены сверхвысокочастотным излучением, однако такое возбуждение сопряжено со значительными трудностями. Если молекула неполярна, то в невозмущенном состоянии ее электрический дипольный момент равен нулю. Вследствие поляризации под влиянием большого электрического поля у молекулы может возникнуть индуцированный дипольный момент, взаимодействие которого со сверхвысокочастотным полем приведет к появлению вращательных переходов (Кондон [38]).

В качестве простого и типичного примера рассмотрим линейную молекулу CO_2, не имеющую вследствие симметрии дипольного момента. Можно считать, что вдоль оси молекулы поляризуемость равна P, а в перпендикулярном направлении поляризуемость равна нулю. Изменение энергии, обусловленное электрическим полем E, равно

$$\Delta W = -\frac{1}{2} E^2 P \cos^2 \theta, \tag{10.45}$$

где θ — угол между осью молекулы и направлением E. Выражение (10.45) может быть включено в гамильтониан молекулы в качестве возмущения, которое в соответствии с величиной интеграла

$$\frac{P}{2} \int E^2 \cos^2 \theta \psi_1^* e^{iW_1 t/\hbar} \psi_2 e^{-iW_2 t/\hbar} d\tau dt \tag{10.46}$$

может служить причиной переходов между состояниями с волновыми функциями $\psi_1 e^{-iW_1 t/\hbar}$ и $\psi_2 e^{-iW_2 t/\hbar}$. Предположим, что поле E состоит из двух частей: статического поля E_s и сверхвысокочастотного поля $E_m e^{i\omega t}$. Для простоты будем считать эти поля параллельными, тогда

$$E^2 = E_s^2 + 2E_s E_m e^{i\omega t} + E_m^2 e^{i2\omega t}. \tag{10.47}$$

Если W_1 и W_2 различны, то в (10.46) при выполнении интегрирования по времени постоянная компонента поля E_s^2 выпадает. Вклад второго члена в равенстве (10.47) не равен нулю при условии, что $\omega = (W_1 - W_2)/h$ и матричный элемент

$$\mu_{12} = PE_s \int \psi_1^* \psi_2 \cos^2 \theta d\tau \tag{10.48}$$

отличен от нуля. В гл. 1 было показано, что ψ_1 и ψ_2 включают в себя полиномы Лежандра вида $P_J^M(\cos\theta)$. Используя свойства этих полиномов, можно убедиться, что μ_{12} равно нулю, если только значения J для двух состояний не различаются на 2. В последнем случае

$$\mu_{J,\,J+2} = \frac{1}{2J+3} \left\{ \frac{[(J+2)^2 - M^2]\,[(J+1)^2 - M^2]}{(2J+5)\,(2J+1)} \right\}^{1/2} PE_s. \tag{10.49}$$

Из вышеизложенного следует, что поглощение происходит на частоте

$$\nu = \frac{W_{J+2} - W_J}{h} = 2B\,(2J+3). \tag{10.50}$$

Интенсивность перехода может быть найдена заменой обычного матричного элемента дипольного момента на $\mu_{J,J+2}$ из (10.49). Однако матричный элемент (10.49) значительно меньше, чем обычный матричный элемент дипольного момента, который по порядку величины равен 10^{-18} CGSE. Если электронные волновые функции были бы известны с достаточной точностью, то поляризуемость линейной молекулы P можно было бы определить из выражения типа (10.44). При более грубом рассмотрении обычно предполагают, что P приблизительно равно кубу длины молекулы. Если считать, что длина молекулы равна 3А, то E_s должно равняться 300 CGSE, или $\sim 10^5$ *в/см*, ибо PE_s по порядку величины должно быть равно 10^{-2} *дебая*, или 10^{-20} CGSE. Наблюдения вращательных переходов в неполярных молекулах сопряжено с трудностью, заключающейся в необходимости создания высоких напряженностей электрических полей в газах при низких или умеренных давлениях.

Третий член (10.47) также приводит к появлению переходов на частотах, даваемых выражением

$$\nu = \frac{W_{J+2} - W_J}{h} = 2B(2J+3). \qquad (10.51)$$

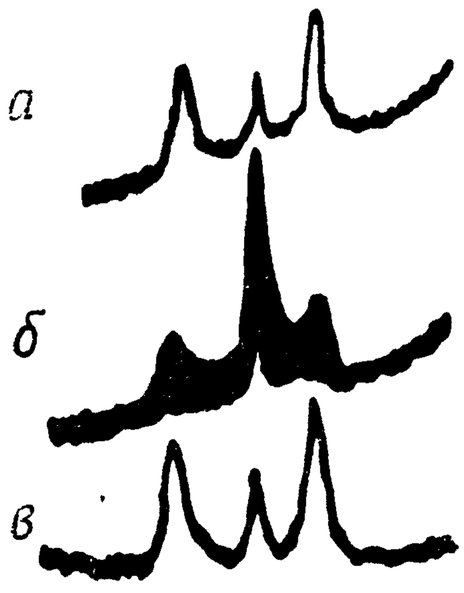
Матричные элементы имеют ту же форму, что и (10.48), только E_s следует заменить на E_m. Следовательно, в неполярных молекулах переходы могут возбуждаться и одним сверхвысокочастотным полем достаточно высокой напряженности. Однако в этом случае необходимая напряженность поля слишком высока, что делает это явление мало пригодным для практического использования.

§ 8. ЭФФЕКТ ШТАРКА В БЫСТРО МЕНЯЮЩИХСЯ ПОЛЯХ. НЕРЕЗОНАНСНЫЙ СЛУЧАЙ

Обычно эффект Штарка рассматривается для статических или квазистатических полей. Подобное рассмотрение было проделано и в предыдущих параграфах. Однако, используя радиоспектроскопию, можно наблюдать целый ряд интересных явлений в быстро меняющихся полях. Если частота изменения поля становится сравнимой или даже большей, чем ширина линии поглощения, то возникают новые эффекты. Если же частота поля достигает величины или становится больше частоты дипольных электрических переходов между двумя уровнями, то картина явления вновь изменяется.

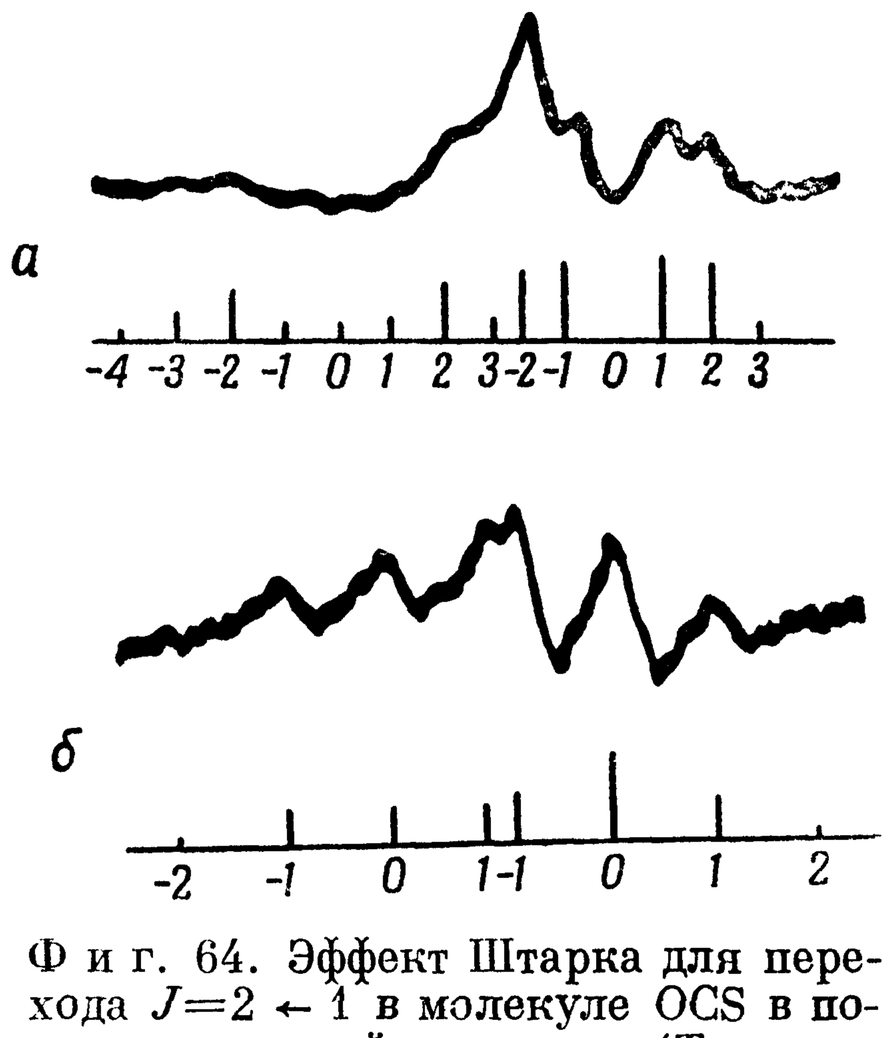
Рассмотрим молекулу в электрическом поле, меняющемся синусоидально с частотой ν_0, которая значительно меньше частоты любого перехода молекулы, но которая может быть больше $\Delta\nu$ — полуширины линии поглощения. Полуширина линии $\Delta\nu$ равна $1/(2\pi\tau)$, где τ — время между столкновениями. Величина $1/\Delta\nu$, следовательно, является мерой «времени релаксации» молекул в газе; другими словами, это время, необходимое для того, чтобы прекратился какой-либо из переходных процессов, возникающих в газе. Следовательно, если частота изменяющегося электрического поля ν_0 значительно меньше полуширины линии $\Delta\nu$, то в любой момент такое поле, по существу, можно считать статическим и для вычисления эффекта Штарка применять описанные выше методы. Если $\nu_0 \ll \Delta\nu$, то частота линии поглощения синхронно следует за изменением поля. Однако если $\nu_0 > \Delta\nu$, то состояние молекулы не может достаточно быстро измениться в соответствии с изменением поля. Характер эффекта Штарка в этом случае совсем иной. Этот вопрос в общем виде был теоретически рассмотрен Блохинцевым [44], который отметил, что эффект Штарка такого типа слишком мал для того, чтобы его можно было обнаружить обычными методами. Однако с помощью радиоспектроскопических методов Таунсу и Мерриту [263] удалось зарегистрировать несколько подобных эффектов.

Фиг. 63 и 64 иллюстрируют упомянутое выше поведение линии. На этих фигурах изображено поглощение при переходе $J = 2 \leftarrow 1$ у молекулы OCS. Поглощающая ячейка состояла из двух наполненных газом секций: в более короткой секции электрическое поле было равно нулю, а в длинной существовало отличное от нуля статическое поле. Центральный пик на фиг. 63,*а* соответствует поглощению той части газа в ячейке, которая не подвергается воздействию электрического поля; пик слева соответствует поглощению молекулы в состоянии $M = 0$, а пик справа — в состояниях $M = \pm 1$. Эти пики оказались слегка смещенными под действием статического поля 640 *в/см*. У молекулы OCS сдвиг частоты вследствие эффекта Штарка пропорционален E^2, и, следовательно, если электрическое поле изменяется медленно ($E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$), то частота линии поглощения будет $2\nu_0$ раз в



Фиг. 63. Эффект Штарка для перехода $J=2 \leftarrow 1$ в молекуле OCS в полях различной частоты (Таунс и Меррит [263]).

а—постоянное поле напряженностью 640 *в/см*; *б*—поле с частотой 1 *кгц* и напряженностью 640 *в/см*; *в*—поле с частотой 1200 *кгц* и напряженностью 910 *в/см*.



Фиг. 64. Эффект Штарка для перехода $J=2 \leftarrow 1$ в молекуле OCS в полях различной частоты (Таунс и Меррит [263]).

а—частота поля 110 *кгц*; приведена теоретическая картина; *б*—частота поля 240 *кгц*; приведена теоретическая картина. Видны дополнительные линии, появляющиеся в полях средней частоты. Амплитуда напряженности поля в обоих случаях равна 640 *в/см*.

1 *сек* изменяться от значения, соответствующего нерасщепленной линии, до значения, соответствующего статическому полю E_0. На фиг. 63,*б* изображено поглощение OCS в той же самой поглощающей ячейке, только электрическое поле изменялось с частотой 1 *кгц*, а его амплитуда была в точности равна E_0 — статическому полю, существовавшему в ячейке в предыдущем эксперименте. На фиг. 63,*б* линии размазаны, так как при плавном изменении поля существуют промежуточные значения величины поглощения.

Фиг. 63,*в* соответствует полю, изменяющемуся по тому же самому закону с частотой 1200 *кгц*, т. е. с частотой, значительно превышающей полуширину линии (100 *кгц*) и большей, чем сдвиг частоты, обусловленный эффектом Штарка в статическом поле (его величина равна амплитуде переменного поля). Оказывается, что картина штарковского расщепления в таком высокочастотном поле внешне совпадает с расщеплением в статическом поле (см. фиг. 63,*а*). На фиг. 64 приведена более сложная, соответствующая промежуточным значениям частоты модуляции ν_0 картина штарковского расщепления.

Для объяснения поведения молекул в переменных электрических полях ассмотрим волновое уравнение, зависящее от времени

$$[\hat{H}_0 + \hat{H}'(t)]\psi = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t}. \qquad (10.52)$$

Здесь $\hat{H}_0$ — оператор Гамильтона в отсутствие переменного электрического поля, а $\hat{H}'(t)$ — малое, зависящее от времени возмущение, обусловленное полем. При $\mathbf{E}_0$, изменяющемся с частотой ν_0, это возмущение определяется выражением

$$\hat{H}'(t) = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t. \tag{10.53}$$

Для упрощения математических выкладок предположим, что существуют лишь два близких «взаимодействующих» между собой состояния (матричный элемент дипольного момента для перехода между этими состояниями не равен нулю). Среди остальных состояний нет ни одного, которое находилось бы достаточно близко и существенно влияло на штарковское расщепление этих двух уровней. Невозмущенную волновую функцию нижнего состояния обозначим через ψ_1, а верхнего — через ψ_2. Возмущенная волновая функция нижнего состояния может быть записана в виде

$$\psi_1' = (a\psi_1 + b\psi_2) \exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_0^t f(t)\,dt\right]. \tag{10.54}$$

Здесь $a \approx 1$, $-f(t)$ приблизительно равно энергии нижнего состояния W_1, а b мало, пока мало возмущение. Подставляя (10.54) в волновое уравнение (10.52) и полагая $\hat{H}_0\psi_1 = W_1\psi_1$, где W_1 — энергия невозмущенного состояния, а $\hat{H}_0\psi_2 = W_2\psi_2$, получаем следующее уравнение:

$$a[W_1 + f(t) + \hat{H}'(t)]\psi_1 + \frac{\hbar}{i}\dot{a}\psi_1 + b[W_2 + f(t) + \hat{H}'(t)]\psi_2 + \frac{\hbar}{i}\dot{b}\psi_2 = 0, \tag{10.55}$$

где $\dot{a}$ и $\dot{b}$ — производные по времени от a и b. Если это уравнение умножить на ψ_1^* и проинтегрировать, то, поскольку ψ_1 и ψ_2 ортогональны, получим

$$a[W_1 + H'_{11} + f(t)] + bH'_{12} + \frac{\hbar}{i}\dot{a} = 0, \tag{10.56}$$

где

$$H'_{11} = \int \psi_1^* \hat{H}'(t)\,\psi_1 d\tau \quad \text{и} \quad H'_{12} = \int \psi_1^* \hat{H}'(t)\,\psi_2 d\tau.$$

Аналогично

$$b[W_2 + H'_{22} + f(t)] + aH'_{21} + \frac{\hbar}{i}\dot{b} = 0. \tag{10.57}$$

Решение уравнений (10.56) и (10.57) может быть найдено путем последовательных приближений, если предположить, что членами $(\hbar/i)\,\dot{a}$ и $(\hbar/i)\,\dot{b}$ можно пренебречь. Если $b = 0$, то из (10.56) следует, что

$$f^{(1)}(t) = -W_1 - H'_{11}, \tag{10.58}$$

где $f^{(1)}(t)$ — первое приближение, как и в случае статического поля. Подставляя $f^{(1)}(t)$ из (10.58) в (10.57), найдем

$$b = \frac{-H'_{21}}{W_2 + H'_{22} - W_1 - H'_{11}}. \tag{10.59}$$

Комбинируя (10.59) и (10.56), получаем второе приближение для $f(t)$

$$f^{(2)}(t) = -W_1 - H'_{11} + \frac{|H'_{12}|^2}{W_2 + H'_{22} - W_1 - H'_{11}}. \tag{10.60}$$

Чтобы выяснить, насколько существенно выражение (10.60) для объяснения наблюдаемой структуры спектра, предположим, что $H'_{11} = H'_{22} = 0$, т. е. что существует эффект Штарка только второго порядка. В этом случае выражение (10.60) можно записать в виде

$$f^{(2)}(t) = -W_1 - \Delta W_1 \cos^2 2\pi\nu_0 t, \tag{10.61}$$

ибо $H'_{12} = \mu_{12} E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$, где μ_{12} — матричный элемент дипольного момента. Здесь ΔW_1 — изменение энергии, которое произошло бы при эффекте Штарка в статическом поле E_0. После подстановки (10.61) в (10.54) волновая функция приобретает следующий вид:

$$\psi'_1 = (a\psi_1 + b\psi_2) \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\left(W_1 t + \frac{\Delta W_1 t}{2} + \frac{\Delta W_1}{8\pi\nu_0}\sin 4\pi\nu_0 t\right)\right]. \quad (10.62)$$

Рассмотрим теперь индуцированный сверхвысокочастотным полем частоты ν переход между уровнем, описываемым волновой функцией ψ'_1, и уровнем, описываемым волновой функцией ψ_3. Интенсивность перехода будет характеризоваться абсолютным значением интеграла

$$\int\int \psi_3^* \mu \cos\theta \psi'_1 d\tau e^{-2\pi i\nu t} dt \approx \mu_{13} \int \exp\left(i \int_0^t \left\{ \frac{1}{\hbar}[W_1 - W_3 + (\Delta W_1 - \Delta W_3)\cos^2 2\pi\nu_0 x] - 2\pi\nu \right\} dx \right) dt, \quad (10.63)$$

где μ_{13} — обычный матричный элемент дипольного момента для перехода между двумя состояниями. Если сверхвысокая частота ν постоянна, то интенсивность поглощения зависит от квадрата амплитуды различных компонент Фурье выражения

$$\int \psi_3^* \mu \cos\theta \psi'_1 d\tau = \mu_{13} \exp\left\{ \frac{i}{\hbar}\left[W_3 - W_1 + \frac{\Delta W_3 - \Delta W_1}{2}\right] t + \frac{i}{\hbar}(\Delta W_3 - \Delta W_1)\frac{\sin 4\pi\nu_0 t}{8\pi\nu_0} \right\}. \quad (10.64)$$

Будем считать, что $(W_1 - W_3)/h$ — частота ν_{13} перехода до наложения возмущающего поля, а $(\Delta W_3 - \Delta W_1)/h$ — изменение $\Delta\nu_{13}$ под влиянием эффекта Штарка в статическом поле E_0. Тогда правая часть уравнения (10.64) может быть записана в виде

$$\mu_{13} \exp\left[2\pi i\left(\nu_{13} + \frac{\Delta\nu_{13}}{2}\right) t + i\frac{\Delta\nu_{13}}{4\nu_0}\sin 4\pi\nu_0 t \right] \quad (10.65а)$$

или

$$\mu_{13} \exp\left[2\pi i \int_0^t (\nu_{13} + \Delta\nu_{13}\cos^2 2\pi\nu_0 t)\, dt \right]. \quad (10.65б)$$

Ту часть выражения (10.65а), которая включает $\sin 4\pi\nu_0 t$, можно разложить в ряд по функциям Бесселя:

$$\int \psi_3'^* \mu \cos\theta \psi'_1 d\tau = \mu_{13} e^{2\pi i\left(\nu_{13} + \frac{\Delta\nu_{13}}{2}\right) t} \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} J_n\left(\frac{\Delta\nu_{13}}{2\nu_0}\right) e^{4\pi i n\nu_0 t}. \quad (10.66)$$

Интенсивность поглощения на какой-либо частотной компоненте ряда (10.65) определяется квадратом ее амплитуды. Отсюда вытекает, что переход на частоте $\nu_{13} + (\Delta\nu_{13}/2) + 2n\nu_0$ будет иметь интенсивность

$$I J_n^2\left(\frac{\Delta\nu_{13}}{4\nu_0}\right), \quad (10.67)$$

где I — интенсивность компоненты штарковского расщепления в статическом поле.

Рассмотрим теперь более подробно эффект Штарка в переменных полях и сравним ожидаемое расщепление с наблюдаемым на опыте (см. фиг. 63,*в* и 64). В соответствии с (10.67) наблюдаемый спектр должен представлять собой серию линий, которые отличаются друг от друга по частоте на $2n\nu_0$ и которые группируются около центральной линии $\nu_{13} + (\Delta\nu_{13}/2)$.

Эти равноотстоящие линии могут быть названы «боковыми полосами», возникающими вследствие модуляции волновой функции молекулы. Эти «боковые полосы» показаны на фиг. 64, *а* и *б*. Из фигур видно, что относительные интенсивности находятся в хорошем согласии со значениями, определяемыми выражением (10.67). Если частота модуляции ν_0 значительно больше ν_{13} — штарковского расщепления в статическом поле, то все функции Бесселя в (10.66) или (10.67) довольно малы, за исключением $J_0(\nu_{13}/4\nu_0)$, которая равна приблизительно единице. В этом случае вся интенсивность штарковской компоненты сосредоточена на частоте $\nu_{13} + \Delta\nu_{13}/2$, смещенной относительно ν_{13} на величину $\Delta\nu_{13}/2$, которая соответствует среднему значению штарковского сдвига в медленно меняющемся поле с той же величиной амплитуды E_0. Можно сказать, что эффект Штарка усредняется в молекуле, так как последняя не успевает следовать за быстрыми изменениями поля. Наблюдающийся при этих условиях спектр изображен на фиг. 63, *в*. Отметим, что картина штарковского расщепления линии совпадает с той, которая получается при взаимодействии молекулы со статическим полем, но амплитуда переменного поля должна быть равна 910 *в/см*; это значение в $\sqrt{2}$ раз больше напряженности статического поля (640 *в/см*.).

При существовании у молекулы эффекта Штарка первого порядка высокочастотная модуляция приводит к явлениям, очень похожим на только что описанные. Но в этом случае среднее значение частоты штарковской компоненты равно ν_{13}. Частота линии поглощения модулирована с частотой ν_0, а не $2\nu_0$, как в случае эффекта Штарка второго порядка (сдвиг частоты под влиянием электрического поля был пропорционален квадрату напряженности электрического поля). Наблюдаемые частоты расположены в соответствии с выражением $\nu_{13} + n\nu_0$, а интенсивности этих линий равны

$$IJ_n^2\left(\frac{\nu_{13}}{\nu_0}\right). \qquad (10.68)$$

Отметим, что интенсивность поглощения, как это видно из равенства (10.63), зависит только от разности между частотой поглощенного сверхвысокочастотного излучения и частотой $\nu_{13} + \Delta\nu_{13}\cos^2 2\pi\nu_0 t$, которая соответствовала бы поглощению в статическом поле. Таким образом, и когда электрическое поле остается постоянным и когда частота поглощения ν модулирована, можно ожидать аналогичное расщепление спектра на «боковые полосы».

Чтобы в соответствии с (10.67) или (10.68) появлялись кратные компоненты, ширина линий, конечно, должна быть меньше, чем частотные промежутки ($2\nu_0$ или ν_0) между компонентами. В противном случае происходит модуляция интенсивности линии, иначе говоря, частота линии поглощения оказывается переменной. Если ширина линии меньше, чем эта частота модуляции, то оказывается, что линия не двигается, а лишь расщепляется на свои отдельные компоненты. Для появления этого эффекта необходимо, чтобы ширина линии, наблюдаемой в спектроскопе с молекулярной электрической модуляцией, была несколько больше, чем частота модуляции. Этот вопрос рассмотрен в гл. 15. Более детальный анализ модуляционных явлений указанного выше типа, включая модуляцию прямоугольными импульсами, а не синусоидально меняющимся полем, дан Карплусом [314].

Рассмотрим условия, при которых возможно исключение $\dot{a}$ и $\dot{b}$ из уравнений (10.56) и (10.57), как это было проделано выше при нахождении решения, а также обсудим последствия, к которым приводит учет этих членов. Используя для b выражение (10.59), получаем

$$\frac{\hbar}{i}\dot{b} = \frac{h\nu_0 H'_{21}\sin 2\pi\nu_0 t}{\imath\,(W_2 + H'_{22} - W_1 - H'_{11})}. \qquad (10.69)$$

Отсюда следует, что $(h/i)\,\dot{b}$ сравнимо по величине с членом aH'_{21} в (10.57), если

$$\frac{h\nu_0}{W_2+H'_{22}-W_1-H'_{11}} \approx 1,$$

т. е. если частота модуляции ν_0 сравнима с резонансной частотой перехода между уровнями 1 и 2. Можно считать, что $\dot{a}$ равно нулю, так как всякая временна́я вариация a может быть выбрана как часть множителя $\exp\left[-(i/\hbar)\int f(t)\,dt\right]$ в выражении (10.54). Для нахождения решения, которое удовлетворяет уравнению (10.57) с точностью до членов порядка H' с учетом члена $(\hbar/i)\,\dot{b}$, можно пренебречь H'_{22}, полагая при этом, что $f_1(t) = -W_1$ и b имеет вид

$$b = A\cos 2\pi\nu_0 t + B\sin 2\pi\nu_0 t. \tag{10.70}$$

Если принять во внимание, что

$$H'_{12} = \mu_{12}E_0\cos 2\pi\nu_0 t,$$

и подставить (10.70) в (10.57), то мы найдем постоянные A и B. В дальнейшем будет показано, что величина B не существенна, так что после подстановки значения A в равенство (10.70) мы получим

$$b = \frac{\mu_{12}E_0\,(W_1-W_2)}{(W_1-W_2)^2-h^2\nu_0^2}\cos 2\pi\nu_0 t + B\sin 2\pi\nu_0 t. \tag{10.71}$$

Из равенств (10.71) и (10.56) можно получить приближенное (с точностью до членов порядка H'^2) значение $f(t)$:

$$f_2(t) = -W_1 - \mu_{11}E_0\cos 2\pi\nu_0 t - \frac{|\mu_{12}|^2E_0^2\,(W_1-W_2)\cos^2 2\pi\nu_0 t}{(W_1-W_2)^2-h^2\nu_0^2} - \\ - \mu_{12}E_0B\sin 2\pi\nu_0 t\cos 2\pi\nu_0 t. \tag{10.72}$$

Как уже было показано, в слабых полях, когда изменение частоты вследствие эффекта Штарка много меньше ν_0, наблюдаемые частоты зависят только от среднего значения $f(t)$. Поэтому в равенстве (10.72) существенны лишь первый и третий члены, а эффективное, обусловленное переменным полем изменение энергии уровня равно

$$\Delta W = \frac{|\mu_{12}|^2\,E_0^2\,(W_1-W_2)}{2\,[(W_1-W_2)^2-h^2\nu_0^2]}\,. \tag{10.73}$$

§ 9. ЭФФЕКТ ШТАРКА В БЫСТРО МЕНЯЮЩИХСЯ ПОЛЯХ. РЕЗОНАНСНАЯ МОДУЛЯЦИЯ

Если $h\nu_0 \ll |W_1-W_2|$, то (10.73) преобразуется к виду

$$\frac{|\mu_{12}|^2\,E_0^2}{2(W_1-W_2)},$$

который был ранее получен для быстро осциллирующих полей. Но если $h\nu_0$ близко по величине к $|W_1-W_2|$, то эффект Штарка в соответствии с равенством (10.73) возрастает, становясь неограниченно большим при резонансной частоте $\nu_0 = (1/h)\,|W_1-W_2|$, а затем при $h\nu_0 > |W_1-W_2|$ меняет знак на обратный. Аутлер и Таунс [997] наблюдали как общую картину этого явления, так и изменение знака эффекта Штарка. В действительности при резонансной частоте эффект Штарка никогда не становится неограниченно большим, так как сделанное выше предположение о том, что

взаимодействие молекулы с полем является малым возмущением, оказывается неверным, и выражение (10.73) несправедливо для резонансного эффекта Штарка. Волновое уравнение вблизи резонансной частоты

$$\nu_0 \approx \frac{1}{h} | W_1 - W_2 |$$

следует решать совсем иным методом, который и описан ниже.

Изменения в энергиях систем, подверженных воздействию осциллирующего электрического поля $E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$, можно разбить на несколько типичных случаев.

Случай 1. $\nu_0 \ll \Delta\nu$ ($\Delta\nu$ — полуширина энергетического уровня или линии). В любом случае эффект Штарка следует вычислять так, как если бы поле было статическим. Следовательно,

$$\Delta W_1 = \mu_{11} E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \sum_n \frac{|\mu_{1n}|^2}{W_1 - W_n} E_0^2 \cos^2 2\pi\nu_0 t =$$

$$= \Delta W_1^{(1)} \cos 2\pi\nu_0 t + \Delta W_1^{(2)} \cos^2 2\pi\nu_0 t. \qquad (10.74)$$

Случай 2. $\nu_0 \gg \Delta\nu$ и $\nu_0 \ll |W_1 - W_n|/h$ (частота перехода на любой энергетический уровень зависит от величины матричного элемента дипольного момента). Существует целая серия различных компонент. Если эффект Штарка отличен от нуля уже в первом порядке ($\Delta W_1^{(1)} \neq 0$), то изменение в «энергии» этих компонент равно

$$\Delta W_1 = \pm m\nu_0, \qquad (10.75)$$

где m — целое число. Интенсивность каждой компоненты пропорциональна $[J_m(\Delta W_1^{(1)}/\nu_0)]^2$. Если $\Delta W_1^{(1)} = 0$, то существует лишь эффект Штарка второго порядка, а различные компоненты характеризуются выражением

$$\Delta W_1 = \pm 2m\nu_0. \qquad (10.76)$$

Интенсивность компонент процорциональна $[J_m(\Delta W_1^{(2)}/4\nu_0)]^2$.

Случай 3. $\nu_0 \gg \Delta\nu$, $\nu_0 \gg (|\Delta W_1^{(1)}| + |\Delta W_1^{(2)}|)/h$ и $\nu_0 \neq (W_1 - W_n)/h$. В этом случае имеем

$$\Delta W_1 = \sum_n \frac{|\mu_{1n}|^2 E_0^2 (W_1 - W_n)}{2[(W_1 - W_2)^2 - h^2\nu_0^2]}. \qquad (10.77)$$

Случай 4. $\nu_0 \approx (W_1 - W_n)/h$. Это случай резонанса, который рассматривается ниже. Уровень расщепляется на два подуровня, отстоящих друг от друга на величину $|\mu_{1n} E_0|/h$, если $\nu_0 = (W_1 - W_n)/h$. Если вначале молекула находилась в состоянии 1, то под воздействием излучения на резонансной частоте она перейдет в состояние 2, затем вновь в состояние 1 и т. д., т. е. возникнут регулярные осцилляции между состояниями 1 и 2. Результатом этого будет модуляция волновой функции с частотой этих регулярных осцилляций, а наблюдаемая спектральная линия будет расщеплена на две компоненты.

Предположим, что состояние 2 соответствует верхнему уровню. Частота штарковского поля равна

$$\nu_0 = \frac{W_2 - W_1 + \varepsilon}{h}, \qquad (10.78)$$

где $\varepsilon/(W_2 - W_1) \ll 1$, т. е. может наблюдаться указанный выше тип «резонансной модуляции». Легко показать, что приближенная волновая

функция системы с хорошей точностью может быть представлена в виде (Аутлер и Таунс [997])

$$\psi = \frac{\psi_2}{\sqrt{2}\,(\rho^2+\beta^2)}\, e^{-i/\hbar(W_2+\varepsilon/2)t}\left[\rho\,(\rho-\beta e^{i\varphi})\, e^{i\gamma t/\hbar}+\beta\,(\beta+\rho e^{i\varphi})\, e^{-i\gamma t/\hbar}\right]+$$

$$+\frac{\psi_1}{\sqrt{2}\,(\rho^2+\beta^2)}\, e^{-i/\hbar(W-\varepsilon/2)t}\left[-\beta\,(\rho-\beta e^{i\varphi})\, e^{i\gamma t/\hbar}+\rho\,(\beta+\rho e^{i\varphi})\, e^{-i\gamma t/\hbar}\right], \qquad (10.79)$$

где β равно матричному элементу дипольного момента μ_{12} для перехода между двумя состояниями, умноженному на амплитуду электрического поля, или

$$\beta=\mu_{12}E_0,\quad \gamma=\frac{1}{2}\sqrt{|\beta|^2+\varepsilon^2},\quad \rho=\sqrt{|\beta|^2+\varepsilon^2}-\varepsilon. \qquad (10.80)$$

Здесь ψ — произвольный фазовый угол, величина которого зависит от начальных условий при $t=0$.

Если ввести в рассмотрение третье состояние с энергией W_3, связанное дипольным переходом только с состоянием 1, то, как следует из выражения (10.79), частота перехода, по-видимому, будет равна

$$\nu=\frac{1}{h}\left(W_2-W_3+\frac{\varepsilon}{2}\pm\gamma\right). \qquad (10.81)$$

Отношение интенсивностей этих двух переходов равно отношению квадратов амплитуд двух членов выражения (10.79), из коэффициента при ψ_1. После усреднения по произвольному фазовому углу φ это отношение оказывается равным

$$R=\frac{\rho^2}{|\beta|^2}=\frac{|\beta|^2-2\varepsilon\sqrt{|\beta|^2+\varepsilon^2}+2\varepsilon^2}{|\beta|^2}. \qquad (10.82)$$

Следовательно, если ε мало и имеет положительный знак $[\nu_0>(W_2-W_1)/h]$, то переход, частота которого определяется выражением (10.81) с плюсом перед γ, будет слабым; если ε мало и имеет отрицательный знак $[\nu_0<(W_2-W_1)/h]$, то этот переход будет наиболее сильным. При точном совпадении частот $R=1$, а из (10.82) видно, что разность частот между компонентами одинаковой интенсивности равна

$$\Delta\nu=\frac{2\gamma}{h}=|\mu_{12}|\frac{E_0}{h}. \qquad (10.83)$$

При резонансе можно считать [см. (10.79)], что волновая функция осциллирует между значениями ψ_1 и ψ_2, так как соответствующий выбор фазы φ в (10.79) приводит к выражению

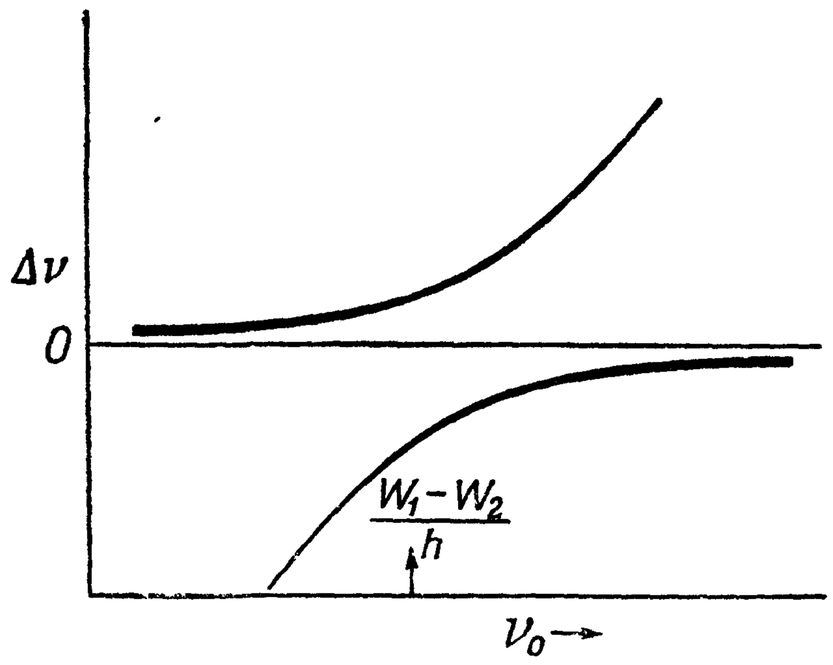
$$\psi=i\psi_1 e^{-iW_1t/\hbar}\cos\left(\frac{\gamma t}{\hbar}+\frac{\pi}{4}\right)+\psi_2 e^{-iW_2t/\hbar}\sin\left(\frac{\gamma t}{\hbar}+\frac{\pi}{4}\right). \qquad (10.84)$$

Частота осцилляций между состояниями равна

$$\frac{\gamma}{h}=\frac{|\mu_{12}|E_0}{2h}.$$

Рассмотренный выше тип расщепления при резонансной модуляции может быть использован при измерении расстояния между двумя близко расположенными уровнями (Аутлер и Таунс [457]). Поскольку относительные интенсивности двух компонент чувствительны к изменению ε — расстройки резонансной частоты $(W_2-W_1)/h$, то можно довольно точно измерить резонансную частоту, меняя ν_0 до тех пор, пока интенсивности обеих линий не сравняются. Этот метод особенно удобен в случае, когда переходы в состояние 1 не наблюдаются в сверхвысокочастотном диапазоне, но в него попадает какой-либо из переходов с частотой $(W_2-W_3)/h$. Если W_2 не слишком сильно отличается от W_1, то в этом случае разность энергий W_1-W_2 может быть определена методом резонансной модуляции.

При большом и положительном ε отношение R стремится к нулю, а при большом и отрицательном ε отношение R стремится к бесконечности. Таким образом, в каждом отдельном случае лишь одна компонента имеет заметную интенсивность. Это явление не противоречит рассмотренному выше нерезонансному эффекту Штарка. Отсюда также видно, почему происходит изменение знака эффекта Штарка при переходе через резонанс. В действительности существуют всегда обе компоненты, но с каждой стороны от резонанса максимальную интенсивность имеет одна из них. Вышеизложенное иллюстрируется фиг. 65.



Фиг. 65. Эффект Штарка в полях, изменяющихся с частотой ν_0, которая сравнима с резонансной частотой $(W_1-W_2)/h$.

Ширина линий приблизительно соответствует интенсивности штарковских компонент. При низких частотах существует только одна компонента. При резонансе частотный сдвиг этой компоненты $\Delta\nu$ возрастает; вторая компонента, смещенная в другую сторону, имеет такую же интенсивность. Для $\nu_0 > (W_1-W_2)/h$ по интенсивности преобладает вторая компонента.

Часто при использовании резонансной модуляции возникают осложнения. В данном выше анализе предполагалось, что уровни энергии не вырождены, так что $|\mu_{12}|$ имеет только одно значение. Но в большинстве случаев каждая сверхвысокочастотная линия по сути дела представляет собой суперпозицию переходов, соответствующих различным значениям магнитного квантового числа M. Для отдельных значений M матричные элементы μ_{12} могут не совпадать, поэтому резонансная модуляция приведет к появлению целого ряда пар расщепленных линий.

Отметим также, что выражение (10.79) для волновой функции является приближенным, так как отброшены члены, равные величине $\beta/(W_1-W_2)$ в различных степенях, которые могут стать существенными при рассмотрении сильных электрических полей. Аутлер и Таунс [997] получили более полное решение и показали, что при достаточно сильных полях появляются дополнительные линии или «боковые полосы», которые регулярно повторяются через промежутки, равные частоте модуляции ν_0. Кроме того, расщепление линии, подобное резонансному, наблюдается на частотах $(W_2W_1)/3h$, $(W_2-W_1)/5h$, $(W_2-W_1)/7h$,...

Глава 11

ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРАХ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

В молекулярных спектрах соотношение между эффектом Зеемана и эффектом Штарка примерно такое же, как и соотношение между магнитной сверхтонкой структурой и электрической квадрупольной сверхтонкой структурой. Действительно, у молекул обычного типа, находящихся в $^1\Sigma$-состоянии, эффект Штарка проявляется гораздо сильнее, чем эффект Зеемана, который связан с малыми эффектами второго порядка или же с малыми моментами ядер. Однако в молекулах, не относящихся к обычному типу, а имеющих отличный от нуля электронный момент количества движения и поэтому не находящихся в $^1\Sigma$-состоянии, эффект Зеемана достаточно велик и сравним с эффектом Зеемана в атомных спектрах.

По-видимому, наиболее простым для обсуждения эффекта Зеемана случаем является молекула, обладающая электронным моментом количества движения. Молекулы подобного типа могут быть названы парамагнитными, что связано с большим эффектом Зеемана, вызванным электронным моментом количества движения. Орбитальный момент количества движения электрона, равный единице, дает один магнетон Бора, так что магнитный момент электрона равен $\boldsymbol{\mu}_L = -\mu_0 \mathbf{L}$, где μ_0 — магнетон Бора (определенный как положительная величина), а $\mathbf{L}$ — орбитальный момент количества движения в единицах $\hbar$. Спиновый момент, равный единице, дает несколько больше, чем два магнетона Бора, так что $\boldsymbol{\mu}_s = -2{,}00229\mu_0 \mathbf{S}$. Энергия взаимодействия между этими магнитными диполями и внешним полем определяется выражением

$$\Delta W = -(\boldsymbol{\mu}_L \cdot \mathbf{H} + \boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{H}) . \qquad (11.1)$$

§ 2. ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА В СЛАБЫХ ПОЛЯХ ДЛЯ МОЛЕКУЛ, ИМЕЮЩИХ ОТЛИЧНЫЙ ОТ НУЛЯ ЭЛЕКТРОННЫЙ МОМЕНТ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ

Когда $\mu_L H$ и $\mu_s H$ заметно меньше, чем другие виды энергии молекулы (случай слабого поля), и когда можно использовать какую-либо схему чистой связи, энергия (11.1) может быть легко вычислена на основе векторной модели. Разберем, например, случай связи (a), по Гунду, для двухатомной (или линейной) молекулы. Векторы $\mathbf{S}$ и $\mathbf{L}$ прецессируют относительно оси молекулы, которая в свою очередь прецессирует относительно вектора $\mathbf{J}$ (ср. гл. 7). Когда накладывается магнитное поле $\mathbf{H}$, $\mathbf{J}$ начинает прецессировать относительно $\mathbf{H}$ с проекцией M на направление H, где M имеет одно из значений $J, J-1, \ldots, -J$. Используя векторную модель, сразу же получаем выражение для среднего значения $\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{H}$

$$\mu_s H [\cos(SH)]_{\text{ср.}} = \mu_s H [\cos(SA)]_{\text{ср.}} [\cos(AJ)]_{\text{ср.}} [\cos(JH)]_{\text{ср.}},$$

где вектор $\mathbf{A}$ направлен по оси молекулы, а $\cos(SA)$ — косинус угла между $\mathbf{S}$ и $\mathbf{A}$.

Итак,

$$\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{H} = \frac{(\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{k})\,(\mathbf{k} \cdot \mathbf{J})\,(\mathbf{J} \cdot \mathbf{H})}{J\,(J+1)}\,. \tag{11.2}$$

Здесь $\mathbf{k}$ — единичный вектор, направленный вдоль оси молекулы, а величина J^2 в знаменателе заменена на $J\,(J+1)$ согласно обычному для векторной модели правилу. Учитывая, что $\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{k} \approx -2{,}002\mu_0$; $\mathbf{S} \cdot \mathbf{k} = -2{,}002\mu_0\Sigma$; $\mathbf{k} \cdot \mathbf{J} = \Omega$ и

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{H} = MH,$$

имеем

$$\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{H} = \frac{-2{,}002\mu_0 \Sigma \Omega MH}{J\,(J+1)}\,. \tag{11.3}$$

Аналогичный расчет может быть проделан для $\boldsymbol{\mu}_L \cdot \mathbf{H}$ и, следовательно, энергия (11.1) для случая связи (a), по Гунду, равна

$$\Delta W = \mu_0 \frac{(\Lambda + 2{,}002\Sigma)\,\Omega MH}{J\,(J+1)} = \frac{(\Omega + 1{,}002\Sigma)\,\Omega M \mu_0 H}{J\,(J+1)}\,. \tag{11.4}$$

Таким образом, из (11.4) вытекает наличие $2J+1$ равноотстоящих зеемановских уровней, соответствующих различным возможным значениям M. Величину $\mu_0 H/h$, которая будет часто встречаться в этой главе, удобно выражать в мегагерцах, так что $\mu_0/h = 1{,}39967 \pm 0{,}00005$ *мггц/эрстед*. Таким образом, если численное значение $\mu_0 H$ в (11.4) равно примерно единице, то поле, равное только 1 *эрстед* (несколько больше, чем магнитное поле Земли), дает зеемановское расщепление 1 *мггц*. Напомним, что в выражении (11.4) величины Λ и Σ могут быть как положительными, так и отрицательными. Рассмотрим, например, $^2\Pi$-состояние. Для $^2\Pi_{3/2}$-уровня $\Lambda + 2{,}002\Sigma \approx 2$ (или $\Lambda + 2{,}002\,\Sigma \approx -2$) и из равенства (11.4) следует наличие большого эффекта Зеемана, однако для $^2\Pi_{1/2}$-уровня

$$\Lambda + 2{,}002\Sigma = 0{,}001,$$

так что (11.4) свидетельствует об очень малом эффекте. Другими важными случаями, дающими малый эффект Зеемана, согласно (11.4), являются только $^3\Delta_1$-уровень, для которого $\Lambda + 2{,}002\ \Sigma = 0{,}002$, и $^3\Pi_0$-уровень, где $\Omega = 0$.

Расчет на основе векторной модели может быть сделан также для случая связи (b) по Гунду. При этом энергия магнитного взаимодействия в слабом поле будет равна

$$\Delta W = \frac{1}{2J\,(J+1)} \left\{ \frac{\Lambda^2\,[N\,(N+1) + S\,(S+1) - J\,(J+1)]}{N\,(N+1)} + \right.$$
$$\left. + 2{,}002\,[J\,(J+1) + S\,(S+1) - N\,(N+1)] \right\} M\mu_0 H. \tag{11.5}$$

Для линейной молекулы с электронным спином в Σ'-состоянии ($\Lambda = 0$) или для нелинейной парамагнитной молекулы, где электронное орбитальное движение подавлено (Λ не определено), равенство (11.5) принимает вид

$$\Delta W = \frac{1{,}001}{J\,(J+1)}\,[J\,(J+1) + S\,(S+1) - N\,(N+1)]\,M\mu_0 H. \tag{11.6}$$

Для общего случая, когда $S = {}^1/_2$, (11.6) равно просто

$$W_{J=N+1/2} = \frac{1{,}001}{J} M\mu_0 H,$$
$$W_{J=N-1/2} = -\frac{1{,}001}{J+1} M\mu_0 H. \tag{11.7}$$

В случаях промежуточных между (a) и (b) расчет эффекта Зеемана в слабом поле более сложен. В дальнейшем этот вопрос будет рассмотрен подробнее.

§ 3. ОСОБЕННОСТИ ЗЕЕМАНОВСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Хотя вышеприведенные выражения для магнитной энергии не охватывают всех случаев, однако они все же дают общую картину зеемановского расщепления спектральных линий в не слишком сильных магнитных полях. Обычно магнитная энергия выражается через молекулярный g-фактор, который определяется таким образом, чтобы магнитная энергия записывалась в виде

$$\Delta W = -\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H} = -\mu_0 g_J \mathbf{J}\cdot\mathbf{H} = -g_J M \mu_0 H, \tag{11.8}$$

где μ_0 — магнетон Бора (определенный как положительная величина). В молекулах, обладающих электронным моментом количества движения, g_J обычно имеет порядок единицы. Однако для молекул, находящихся в $^1\Sigma$-состоянии, и для ядер, обладающих магнитным моментом, величина g_J примерно в 1000 раз меньше. В этих случаях вместо (11.8) обычно пишут

$$\Delta W = -g_J M \mu_n H. \tag{11.9}$$

Здесь μ_n — ядерный магнетон, который меньше магнетона Бора во столько же раз, во сколько масса протона больше массы электрона, т. е. в 1836 раз. Тогда g_J снова имеет порядок единицы. В дальнейшем будет ясно, определяется ли g согласно (11.8) или (11.9).

Из некоторых полученных выше выражений, например (11.4), (11.5), (11.7), вытекает, что g_J может зависеть также от вращательного момента J и других квантовых чисел молекулы. Однако имеются случаи, когда g не зависит от J (например, для молекул, находящихся в $^1\Sigma$-состоянии), так что в некоторых случаях g может рассматриваться как постоянная для данной молекулы величина.

Энергия, выраженная равенством (11.8), пропорциональна первой степени H, что соответствует эффекту Штарка первого порядка, который наблюдается у молекул с вырожденными уровнями, как, например, у молекул типа симметричного волчка [ср. (10.5)]. Однако линейный относительно магнитного поля эффект Зеемана не связан с вырождением, как эффект Штарка. Существует также эффект Зеемана второго порядка, пропорциональный H^2, но он обычно много меньше эффекта первого порядка и поэтому в вышеприведенных формулах не учитывался. Каждый уровень энергии расщеплен, согласно (11.8), на $2J+1$ равноотстоящих подуровней, расположенных симметрично относительно уровней энергии, соответствующих нулевому полю.

Правила отбора для переходов, учитывающие эффект Зеемана, совпадают с правилами, установленными для эффекта Штарка. Так, когда возбуждающее сверхвысокочастотное поле параллельно H, то $\Delta M = 0$, а когда оно перпендикулярно H, то $\Delta M = \pm 1$. Компоненты линий, соответствующие $\Delta M = 0$, обычно называются π-компонентами, а компоненты, соответствующие $\Delta M = \pm 1$, — σ-компонентами. Относительные интенсивности этих компонент для различных значений J и M аналогичны случаю эффекта Штарка и приведены в табл. 42 (см. стр. 236).

Переход между верхним и нижним уровнями (обозначенными через J_1 и J_2 соответственно) имеющий при $H = 0$ частоту ν_0, за счет эффекта Зеемана будет расщепляться на ряд компонент, частоты которых равны для $\Delta M = 0$ (π-компоненты)

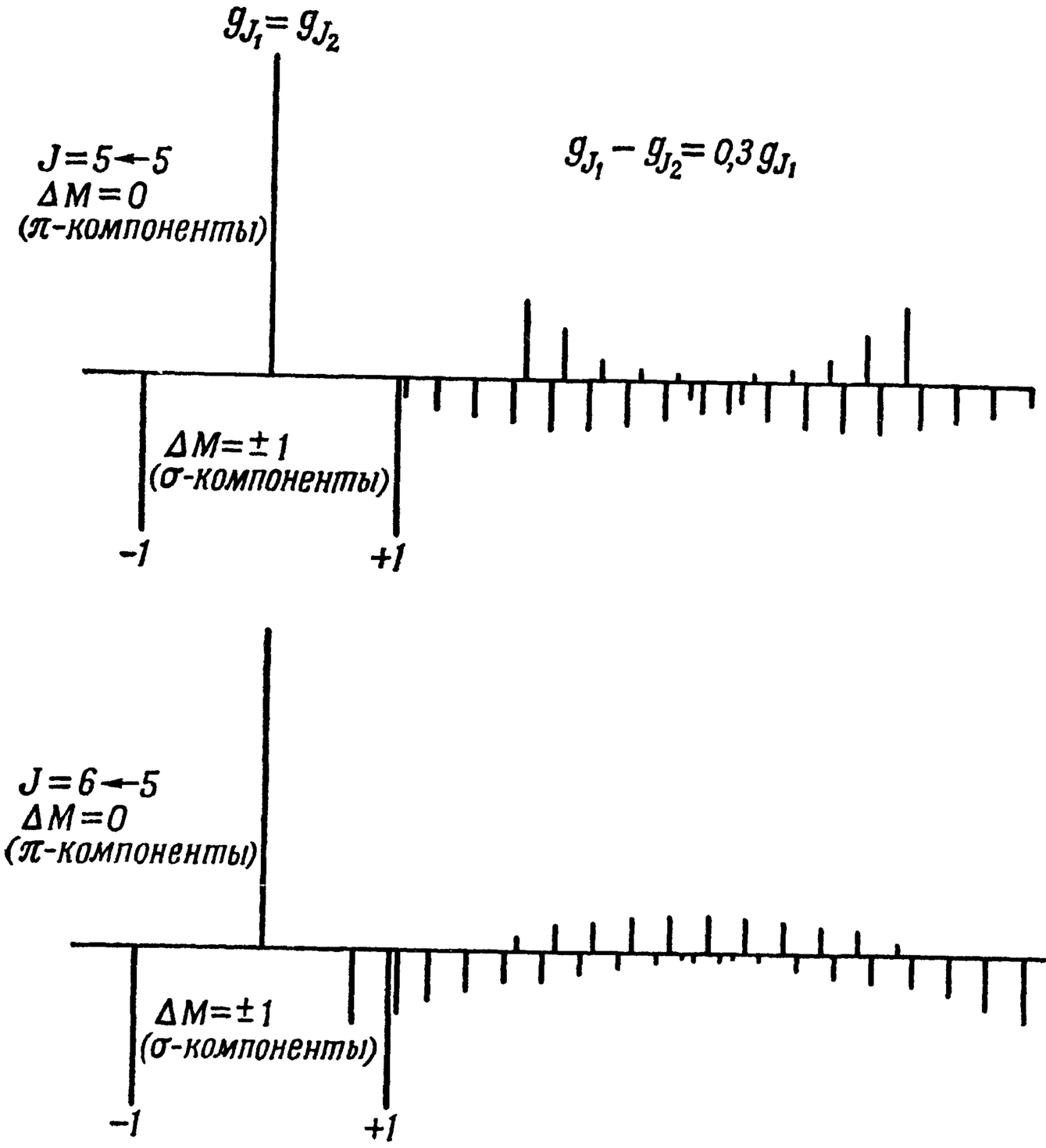
$$\nu = \nu_0 + (g_{J_2} - g_{J_1}) \frac{M \mu_0 H}{h}, \tag{11.10}$$

для $\Delta M = M_2 - M_1 = \pm 1$ (σ-компоненты)

$$\nu = \nu_0 + [(g_{J_2} - g_{J_1}) M_2 \pm g_{J_1}] \frac{\mu_0 H}{h}. \tag{11.11}$$

Здесь M_2 — величина M для нижнего состояния.

Отметим, что, согласно (11.10) и (11.11), среднее положение всех зеемановских компонент равно как раз ν_0, т. е. положению несмещенной линии. Если также учесть интенсивности отдельных линий, то «центр тяжести» всех зеемановских компонент будет совпадать с ν_0, поскольку картина зеемановского расщепления этого типа всегда симметрична относительно ν_0 (ср. с фиг. 66). Однако если имеет место нелинейный эффект Зеемана, зависящий от H^2, то центр тяжести зеемановских линий не будет точно совпадать с ν_0.



Ф и г. 66. Обычная картина зеемановского расщепления.

Если g-фактор g_J является постоянной величиной, то, согласно (11.10), π-компоненты эффекта Зеемана не наблюдаются, в то время как, согласно (11.11), все σ-компоненты дают только две частоты $\nu_0 \pm g_J \mu_0 H/h$. В большинстве случаев при переходе от нижнего к верхнему состоянию g_J меняется не слишком сильно, так что σ-компоненты имеют бóльший g-фактор, чем π-компоненты. Таким образом, для того чтобы было легче наблюдать эффект Зеемана в прямоугольном волноводе, поле H должно быть направлено или вдоль волновода или параллельно его широкой стороне с тем, чтобы быть перпендикулярным к электрической компоненте возбуждающего сверхвысокочастотного поля. Если g-фактор неодинаков для верхнего и нижнего молекулярных состояний, то наблюдается более сложная картина, состоящая из $2J+1$ π-компонент или $2(2J+1)$ σ-компонент, где J равно меньшему значению из J_1 и J_2. На фиг. 66 приведен общий вид таких спектров. Изображен типичный случай, когда $g_{J_1} - g_{J_2} = 0$ и когда $g_{J_1} - g_{J_2}$ не равно нулю но меньше, чем g_{J_1}. Если поле H не параллельно и не перпендикулярно возбуждающему сверхвысокочастотному полю, то наблюдается как π-, так и σ-компоненты.

Используя круговую поляризацию сверхвысокочастотного поля, можно возбудить переходы вида $\Delta M = M_2 - M_1 = +1$ без $\Delta M = -1$, и наоборот.

Если магнитное поле параллельно направлению распространения сверхвысокочастотного поля, поляризованного по кругу, то будет возбуждаться только одна зеемановская σ-компонента, обладающая интенсивностью нерасщепленной линии. Вращающаяся электрическая компонента сверхвысокочастотного поля воздействует на молекулярный диполь, сообщая ему некоторую добавочную скорость вращения по направлению вращения самого поля. Это соответствует $\Delta M = +1$, когда электрический вектор «вращается» по часовой стрелке, если на него смотреть в направлении магнитного поля, и $\Delta M = -1$, когда вращение происходит против часовой стрелки.

Используя круговую поляризацию при изучении эффекта Зеемана, можно определить знак молекулярного магнитного момента или g_J. В этом легко убедиться из (11.11), где частота со знаком плюс соответствует $\Delta M = +1$, а со знаком минус $\Delta M = -1$. Сверхвысокочастотное колебание с круговой поляризацией может быть получено в цилиндрическом волноводе, а волна, поляризованная по кругу, частично может проходить и через прямоугольный волновод. Даже если только незначительная часть сверхвысокочастотной волны поляризована по кругу, это может дать заметную разницу в интенсивности двух зеемановских σ-компонент (см. также Джен [762]).

§ 4. ПРОМЕЖУТОЧНАЯ СВЯЗЬ И СРЕДНИЕ ПОЛЯ

Использованное выше приближение для слабого поля и чистой связи может оказаться непригодным, если молекула не соответствует схеме чистой связи или если энергия взаимодействия между ее магнитными моментами и внешним полем становится сравнимой с одним из видов молекулярной энергии.

Так, например, магнитное взаимодействие $\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{H}$ может оказаться настолько большим, что приведет к некоторому возмущению вращения молекулы как целого или несколько уменьшит связь спина S с осью молекулы или N. Хилл [19, 54] получил полные выражения в явной форме для энергии дублетных состояний, в случаях связи, промежуточных между случаями (a) и (b), по Гунду, когда наложено внешнее магнитное поле. Однако эти выражения настолько сложны и громоздки, что здесь они не приводятся.

Эффект Зеемана в случае связи (a), по Гунду, совершенно аналогичен эффекту Штарка в молекулах типа симметричного волчка, если магнитное поле не настолько сильно, чтобы нарушить связь между вектором S и осью молекулы. Поэтому выражения (10.5) и (10.7) можно использовать в случае (a) с заменой E на H, K на $\Lambda + \Sigma$ и μ на $\mu_0 (\Lambda + 2{,}002\Sigma)$, если поля достаточно велики, чтобы воздействовать на вращение молекулы, но еще недостаточны, чтобы нарушить связь вектора S.

В случае Λ-удвоения или удвоения, связанного с инверсией, между эффектами Зеемана и Штарка обнаруживается существенная разница. Взаимодействие молекулы с электрическим полем соответствует матричным элементам переходов только между различными уровнями l-удвоения, Λ-удвоения, или инверсионного удвоения, и картина эффекта Штарка зависит от величины удвоения (ср. стр. 232). Матричные элементы в случае магнитного поля отличаются тем, что они не относятся к переходам между дублетными состояниями, хотя, когда дублетные состояния вырождены, они имеют тот же вид и форму (ср. Хилл [19], стр. 1510). Поэтому энергия дублетов Λ-удвоения или K-удвоения просто добавляется к энергии эффекта Зеемана, в то время как ее учет в случае эффекта Штарка более сложен.

Влияние сильного магнитного поля в случае связи (b), по Гунду, на дублетные состояния было исследовано в работе Хилла [19], а для $^3\Sigma$-состояния в работе Тинкхама [1125]. Для средних полей из полученных этими авторами матричных элементов можно непосредственно определить возмущение второго порядка, обусловленное магнитным полем. Эти эффекты второго

порядка включают возмущение как вращательных уровней, так и прецессии вектора S относительно вектора K, так что результаты оказываются довольно сложными.

§ 5. ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА ПРИ НАЛИЧИИ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ

При наличии сверхтонкой структуры картина эффекта Зеемана изменяется; это обусловлено как появлением нового момента I, т. е. спина ядра, создающего сверхтонкую структуру, так и взаимодействием между внешним полем и магнитным моментом ядра. Поскольку связь между I и молекулой слаба по сравнению со связью между электронными моментами и молекулой, то почти всегда ядерный спин I связан с моментом количества движения молекулы J, образуя полный момент количества движения F. Это соответствует случаям связи (a_β) и (b_β) (см. гл. 8).

Если магнитное поле слишком слабо, чтобы нарушить связь между какими-либо векторами в молекуле, кроме, может быть, связи между **I** и **J**, то можно считать, что молекула имеет магнитный момент $\mu_0 g_J J$, направленный вдоль **J** и момент $\mu_n g_I I$, направленный вдоль **I**. Магнитная энергия определяется выражением

$$\Delta W = -\mu_n g_I \mathbf{I}\cdot\mathbf{H} - \mu_0 g_J \mathbf{J}\cdot\mathbf{H}. \qquad (11.12)$$

Когда поле **H** настолько мало, что оно не разрушает связи даже между **I** и **J**, т. е. когда (11.12) много меньше энергии сверхтонкого взаимодействия, то величина энергии (11.12) может быть оценена с помощью векторной модели аналогично эффекту Штарка первого порядка при наличии сверхтонкой структуры (10.26) и (10.27). Энергия, найденная для слабого поля из векторной модели, равна

$$\Delta W = \{-\mu_n g_I [I(I+1)+F(F+1)-J(J+1)]- \\ -\mu_0 g_J [J(J+1)+F(F+1)-I(I+1)]\}\frac{M_F H}{2F(F+1)}. \qquad (11.13)$$

Здесь M_F — проекция полного момента количества движения **F** на **H**. Если молекула парамагнитна, то первый член в (11.13), дающий величину взаимодействия между **H** и ядерным моментом, обычно меньше второго члена по крайней мере в 1000 раз, и им можно пренебречь. Однако для молекул, находящихся в $^1\Sigma$-состоянии, величина $\mu_0 g_J$ чаще всего имеет тот же порядок, что и μ_n, так что в (11.13) существенны оба члена.

Когда энергия, связанная с эффектом Зеемана, несколько меньше энергии сверхтонкого взаимодействия, необходимо использовать второе приближение теории возмущений; в случае сильных полей требуется решать полное секулярное уравнение. Этот случай аналогичен эффекту Штарка в молекуле типа симметричного волчка при $K \neq 0$ (см. стр. 239). Он был рассмотрен Кёстером [473]. В полях, достаточно сильных для разрушения связи между **I** и **J**, эффект Зеемана совершенно такой же, как и при отсутствии сверхтонкой структуры. Энергия сверхтонкого взаимодействия, как и в случае сильных штарковских полей, может рассматриваться как малое возмущение. Единственная разница будет заключаться в отсутствии вырождения уровней с $M_J = 1$ и $M_J = -1$, т. е. в отсутствии усложнений для переходов между этими двумя уровнями, вызванных квадрупольными эффектами.

§ 6. ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА В ОБЫЧНЫХ МОЛЕКУЛАХ ($^1\Sigma$-СОСТОЯНИЕ)

Большинство молекул находится в $^1\Sigma$-состоянии и поэтому их электронный момент количества движения равен нулю. Магнитные моменты таких молекул пропорциональны вращательному моменту количества дви-

жения и примерно равны магнитному моменту ядер, т. е. $^1/_{1000}$ магнитного момента электрона. Поэтому эффект Зеемана чрезвычайно мал. Магнитными моментами для подобного рода молекул обычно пренебрегают по сравнению с электронным моментом в парамагнитных молекулах, однако если электронный момент равен нулю, то этот небольшой магнитный момент дает заметный эффект.

Рассмотрим эффект Зеемана для молекул, находящихся в $^1\Sigma$-состоянии и не обладающих сверхтонкой структурой. В этом случае магнитный момент частично связан с вращением положительно заряженных ядер относительно центра масс. Однако этот магнитный момент обычно подавляется электронами, создающими отрицательный заряд, вращающийся вместе с ядрами, что приводит к появлению магнитного момента с обратным знаком. Заполненные электронные оболочки можно считать просто движущимися вместе с ядрами, причем ориентация этих оболочек в пространстве остается постоянной («эффект скольжения», см. стр. 27). Поведение валентных электронов более сложно, так как величина их момента количества движения, возникающего при вращении молекулы, характеризуется видом их волновых функций в основном и возбужденном состояниях. Можно ожидать, что валентные электроны будут иметь настолько большой момент количества движения, что соответствующий магнитный момент будет больше суммы моментов, обусловленных ядрами и связанными электронами. Поэтому знак наблюдаемого магнитного момента для большинства молекул будет определяться отрицательным зарядом, вращающимся вместе с молекулой.

Величина взаимодействия между внешним магнитным полем и электронами во вращающейся молекуле выражается членом, подобным последнему члену в равенстве (8.27), а именно

$$\Delta W = -2 \sum_n \sum_{g'} \sum_g \mu_0 \hbar^2 \frac{J_g H_{g'}}{A_g} \frac{(0 \mid L_g \mid n)(n \mid L_{g'} \mid 0)}{W_0 - W_n} . \qquad (11.14)$$

Для линейной молекулы (11.14) может быть приведено [как это было сделано в равенстве (8.36)] к виду

$$\Delta W = -4\mu_0 B h \mathbf{J} \cdot \mathbf{H} \sum_n \frac{|(0 \mid L_x \mid n)|^2}{W_0 - W_n} . \qquad (11.15)$$

При наличии N электронов, находящихся на сферических орбитах около ядра, расположенного на расстоянии τ от центра масс молекулы, (11.15) может быть еще более упрощено [аналогично (8.33)]

$$\Delta W = \frac{\mu_0}{A} N m \tau^2 \mathbf{J} \cdot \mathbf{H}, \qquad (11.16)$$

где m — масса электрона. Если вспомнить, что (см. гл. 8) электронные оболочки движутся вместе с ядром, но благодаря скольжению сохраняют свою ориентацию в пространстве, то равенство (11.16) можно получить из следующего простого классического расчета. Пусть молекулярный момент количества движения равен $\hbar\mathbf{J}$, а доля этого момента, создаваемая за счет N электронов, равна $Nm\tau^2/A$. Магнитная энергия, связанная с движением электронов, определяется равенством $\Delta W = -\boldsymbol{\mu}_L \cdot \mathbf{H} = \mu_0 \mathbf{L} \cdot \mathbf{H}$, где $\mathbf{L} = (Nm\tau^2/A)\mathbf{J}$, и отсюда легко получить (11.16).

До сих пор мы пренебрегали магнитным моментом, связанным с движением зарядов ядер. В принципе, эти заряды должны давать такую же магнитную энергию, как и тесно связанные с ядром электроны, образующие сферические оболочки, но знак этой энергии будет, естественно, обратным. Если заряд ядра равен $+Ze$, а в замкнутой оболочке вокруг ядра имеются N электронов, то полный заряд равен $(Z-N)e = N_s e$. Полная магнитная

энергия, создаваемая ядрами и окружающими их электронными сферическими оболочками, определяется выражением, подобным (11.16).

$$\Delta W = -\sum_n \frac{\mu_0 N_s m \tau_s^2}{A} \mathbf{J}\cdot\mathbf{H}, \tag{11.17}$$

где N_s — полный заряд (ядра и связанных электронов), относящийся к ядру s в единицах заряда протона, а τ_s — расстояние от центра масс до этого ядра.

Магнитная энергия, связанная с валентными электронами, которые не расположены сферически вокруг ядра, может быть получена из выражения, подобного (11.15), и оказывается равной

$$\Delta W = -2\mu_0 B\left[\sum_s \frac{N_s m \tau_s^2}{\hbar^2} + 2\sum_n \frac{|(0|L_x|n)|^2}{W_0 - W_n}\right]\mathbf{J}\cdot\mathbf{H}. \tag{11.18}$$

Здесь B — вращательная постоянная $h/8\pi^2 A$, а L_x — компонента момента количества движения валентных электронов, перпендикулярная оси молекулы. Отметим, что (11.18) имеет вид

$$\Delta W = -\mu_n g_J \mathbf{J}\cdot\mathbf{H} = -\mu_n g M_J H, \tag{11.19}$$

где g_J может быть заменено на g, так как оно не зависит от J. Величиа μ_n является ядерным магнетоном, который меньше μ_0 в число раз, равное отношению массы электрона к массе протона m/M. Поэтому зеемановское расщепление для подобной молекулы дает простой спектр, соответствующий случаю $g_{J_1} = g_{J_2}$ на фиг. 66.

Если существенно только одно возбужденное состояние валентных электронов и предполагается чистая прецессия, то выражение (11.18) может быть приведено аналогично (8.35) к виду

$$\Delta W = -2\mu_0 Bh\left[\sum_s \frac{N_s m \tau_s^2}{\hbar^2} - \frac{L(L+1)}{2(W_\Pi - W_\Sigma)}\right] M_J H, \tag{11.20}$$

где $W_\Pi - W_\Sigma$ — энергия возбуждения наинизшего возбужденного электронного состояния, а L — прецессирующий момент количества движения валентных электронов.

За исключением тех случаев, когда вращаются атомы водорода, как, например, в молекулах H_2 и NH_3, в равенствах (11.18) и (11.20) обычно преобладает второй член, так что молекулярный g-фактор оказывается отрицательным. Таким образом, следует ожидать, что знак магнитного момента вращающейся молекулы определяется вращающимися отрицательными зарядами. Это оказалось правильным для OCS и OCSe; они являются единственными молекулами, для которых был измерен знак g-фактора.

Эффект Зеемана для обычной молекулы типа асимметричного волчка, находящейся в $^1\Sigma$-состоянии, подобен в принципе эффекту Зеемана для линейных молекул, но, конечно, более сложен. Магнитный момент, связанный с электронами, выражается равенством (11.14), а момент, связанный с движением ядер, может быть рассчитан довольно простыми полуклассическими методами. Однако полученные выражения для молекулярного магнитного момента достаточно сложны. Компонента магнитного момента молекулы вдоль одной из главных осей инерции может быть записана в виде (Эшбах и Стрендберг [735])

$$\mu_x = \mathfrak{M}_{xx}\Omega_x + \mathfrak{M}_{xy}\Omega_y + \mathfrak{M}_{xz}\Omega_z = \mathfrak{M}_{xx}\hbar\frac{J_x}{I_x} + \mathfrak{M}_{xy}\hbar\frac{J_y}{I_y} + \mathfrak{M}_{xz}\hbar\frac{J_z}{I_z}, \tag{11.21}$$

где $\mathfrak{M}$ — компоненты симметричного тензора, зависящие только от свойств молекулы, I_x, I_y, I_z — главные моменты инерции, а Ω — компоненты угловой

скорости вдоль главных осей инерции. Для μ_y и μ_z можно написать выражения, аналогичные (11.21). Главные оси тензора $\mathfrak{M}$ не обязательно совпадают с главными осями инерции. Однако в симметричных молекулах выражение (11.21) часто можно упростить. Например, для молекулы H_2O из соображений симметрии вытекает, что главные оси инерции должны совпадать с главными осями тензора $\mathfrak{M}$, так что

$$\mu_x = \mathfrak{M}_{xx}\hbar\frac{J_x}{I_x}; \quad \mu_y = \mathfrak{M}_{yy}\hbar\frac{J_y}{I_y}; \quad \mu_z = \mathfrak{M}_{zz}\hbar\frac{J_z}{I_z}.$$

Энергия зеемановского взаимодействия равна $-\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H} = -[\mu\cos(\mu H)]_{\text{ср.}}H$, где $\cos(\mu H)$ — косинус угла между результирующим магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}$ и полем $\mathbf{H}$. Эшбах и Стрендберг [735] получили матричные элементы $\mu\cos(\mu H)$ для волновых функций симметричного волчка, из которых может быть найдено значение

$$[\mu\cos(\mu H)]_{\text{ср.}}$$

для молекул типа асимметричного волчка, если использовать разложение вида (4.17). В случае молекул типа симметричного волчка среднее значение величины $\mu\cos(\mu H)$ определяется выражением (Джен [632], Эшбах и Стрендберг [735])

$$[\mu\cos(\mu H)]_{\text{ср.}} = (J,K,M \mid \mu_z \mid J,K,M) = \\ = \mu_n M\left[g_{xx} + (g_{zz} - g_{xx})\frac{K^2}{J(J+1)}\right], \qquad (11.22)$$

где μ_n — ядерный магнетон, $g_{xx} = g_{yy} = \hbar\mathfrak{M}_{xx}/I_x\mu_n$, $g_{zz} = \hbar\mathfrak{M}_{zz}/I_z\mu_n$ (z является осью симметрии), M — проекция J на H.

Отметим, что, как было указано выше, энергия зеемановского взаимодействия может быть также записана в виде $\Delta W = -\mu_n g_J \mathbf{J}\cdot\mathbf{H}$, где $g_J = \mu_{\text{ср.}}/\mu_n J$ для состояния с $M = J$. Для линейной молекулы, когда $K = 0$, выражение (11.22) переходит в (11.19).

Молекулы типа симметричного волчка, для которых был измерен молекулярный g-фактор, являются второй группой (после линейных молекул) среди молекул, приведенных в табл. 43. Формула (11.22) была экспериментально проверена на молекуле NH_3 для большого числа значений J и K [632, 735], причем были получены значения $g_{xx} = +0{,}560$ и $g_{zz} = +0{,}484$. Так как наличие сверхтонкой структуры вызывает усложнение спектра, то эффект Зеемана для молекулы NH_3 должен определяться с помощью равенства (11.13). Молекулы типа асимметричных волчков, для которых был изучен эффект Зеемана, составляютпо следнюю группу в табл. 43. Особенно интересны молекулы H_2O и HDO, так как для этих подобных в электромагнитном отношении молекул эффект Зеемана был изучен для многих линий. Приведенные в табл. 43 величины g-фактора для этих молекул были получены Шварцем [807].

Величина g_{aa} соответствует g-фактору в направлении наименьшего момента инерции I_a. На молекулу H_2O очень похожа молекула SO_2, но величина g_J для этой молекулы до сих пор известна только для перехода $8_{17} \leftarrow 7_{26}$, для которого в таблице и приведено значение g-фактора. Молекулы $KClFeCl_2$ и $KBrFeBr_2$ имеют особенно большое для таких тяжелых молекул значение g_J. Эти молекулы представляют собой случай, когда возбужденный электронный уровень лежит достаточно близко к основному уровню и дает большой вклад в значении g_J, величина которого определяется вторым членом в выражении (11.18).

Как было отмечено выше, для H_2O тензор $\mathfrak{M}$ имеет главные оси, совпадающие с главными осями инерции. Молекула HDO электрически подобна молекуле H_2O; следовательно, если бы центр масс HDO находился

Таблица 43

Молекулярный g-фактор для молекул, находящихся в $^1\Sigma$-состоянии[1])

Молекула	g-фактор	Литература
H_2	$0,88291\pm0,00007$	[751]
N_2O	$\pm0,086\pm0,004$	[632]
OCS	$-0,025\pm0,002$	[735]
OCSe	$-0,019\pm0,002$	[896]
NH_3	$g_{zz}=0,484\pm0,007$	[632, 735]
	$g_{xx}=g_{yy}=0,560\pm0,007$	[735]
CH_3F	$g_{xx}=\pm0,08$	[870]
CH_3CCH	$g_{zz}=\pm0,30$	[870]
	$\lvert g_{xx}\rvert \ll \lvert g_{zz}\rvert$	
H_2O	$g_{aa}=0,585$	[632, 807]
	$g_{bb}=0,742$	
	$g_{cc}=0,666$	
H_2S	$g_J=\pm0,24$ для вращательных состояний 1_{01} и 1_{10}	[867a]
O_3	$g_J=\pm1,54\pm0,09$ для вращательного состояния 1_{11}	[974]
	$g_J=0,15\pm0,03$ для состояния 2_{02}	
SO_2	$g_J=\pm0,084\pm0,010$ для состояний 7_{26} и 8_{17}	[632]
CH_3OH	$g_{zz}=\pm0,078$	[632]
$KClFeCl_2$	$g_J=\pm0,5$	[1079]
$KBrFeBr_2$	$g_J=\pm0,25$	[1079]

[1]) $g_J=\mu/J\mu_n$, где μ—магнитный дипольный момент молекулы, μ_n—ядерный магнетон, а $\hbar J$—момент количества движения.

в том же месте, что и у H_2O, то главные оси и элементы тензора $\mathfrak{M}$ для обеих молекул были бы одинаковы. Однако у молекулы HDO главные оси инерции не совпадают с главными осями $\mathfrak{M}$. Действительно, центр масс HDO смещен относительно центра масс H_2O, что сказывается на тензоре $\mathfrak{M}$, ибо эти молекулы содержат вращающиеся электрические диполи.

В качестве примера рассмотрим случай, когда положительный и отрицательный заряд Ne отстоят друг от друга на расстоянии x_0. g-Фактор определяется, согласно (11.17), равенством

$$g=\sum_s \frac{N_s M x_s^2}{A},$$

где x_s—расстояние каждого заряда от центра масс, M—масса протона, а A—момент инерции. Если теперь масса одного из зарядов изме-

нится, центр масс сдвинется на величину Δx и A перейдет в A', то g-фактор будет равен

$$g' = \sum_s \frac{N_s M (x_s - \Delta x)^2}{A} = \sum_s \frac{N_s M x_s^2}{A} - \frac{2M\Delta x \sum_s N_s x_s}{A} + \frac{M(\Delta x)^2}{A} \sum_s N_s.$$

Учитывая, что $\sum_s N_s e x_s$ — электрический дипольный момент D_x, а $\sum_s N_s e$ — полный заряд, который равен нулю, мы получаем

$$g' = \frac{A}{A'} g - \frac{2M\Delta x D_x}{eA}.$$

Чтобы не перепутать электрический дипольный момент с магнитным моментом, здесь первый обозначен буквой D, а не μ. В общем случае можно показать, что если центр масс молекулы сдвинут по отношению к главным осям $\mathfrak{M}$ на величину x, y, z, то компоненты нового тензора $\mathfrak{M}'$ можно получить из компонент $\mathfrak{M}$ с помощью следующих соотношений (Шварц [807]):

$$\begin{aligned}
\mathfrak{M}'_{xx} &= \mathfrak{M}_{xx} - \frac{2M\mu_n}{e\hbar}(yD_y + zD_z), \\
\mathfrak{M}'_{yy} &= \mathfrak{M}_{yy} - \frac{2M\mu_n}{e\hbar}(xD_x + zD_z), \\
\mathfrak{M}'_{zz} &= \mathfrak{M}_{zz} - \frac{2M\mu_n}{e\hbar}(xD_x + yD_y),
\end{aligned} \tag{11.23}$$

где D_x, D_y и D_z — составляющие электрического дипольного момента вдоль главных осей $\mathfrak{M}$. Таким образом, тензор $\mathfrak{M}$ и, следовательно, молекулярный g-фактор для молекул HDO и D_2O отличаются от соответствующего значения для H_2O, если считать, что дипольный момент и геометрия этой молекулы известны.

Отметим, что при помощи равенств (11.23) можно определить знак дипольного момента молекулы, а при помощи эффекта Штарка — величину дипольного момента. Поэтому, если изотопическое замещение сдвигает центр масс молекулы настолько, что становится заметным изменение в $\mathfrak{M}$, обусловленное молекулярным дипольным моментом, то знак этих изменений дает возможность определить знак членов, включающих компоненты дипольного момента.

§ 7. КОМБИНИРОВАННЫЙ ЭФФЕКТ ШТАРКА — ЗЕЕМАНА

Исследователи, работающие в области радиоспектроскопии, много раз производили одновременное наложение на исследуемый газ как электрического, так и магнитного поля. Однако в этих случаях электрическое поле использовалось только для повышения чувствительности установок; экспериментов же по изучению комбинированного зееман-штарковского расщепления не производилось. Достаточно полное теоретическое рассмотрение комбинированного эффекта Штарка — Зеемана было проделано Кёстером [473]. Он рассмотрел молекулы со сверхтонкой структурой, обусловленной одним ядром с квадрупольным моментом для различных условий в случае среднего и сильного полей.

Если магнитное и электрическое поля параллельны, то эффекты Штарка и Зеемана просто складываются, ибо молекулярные волновые функции одинаковы для обоих полей (проекция M вектора J на направление каждого поля является хорошим квантовым числом).

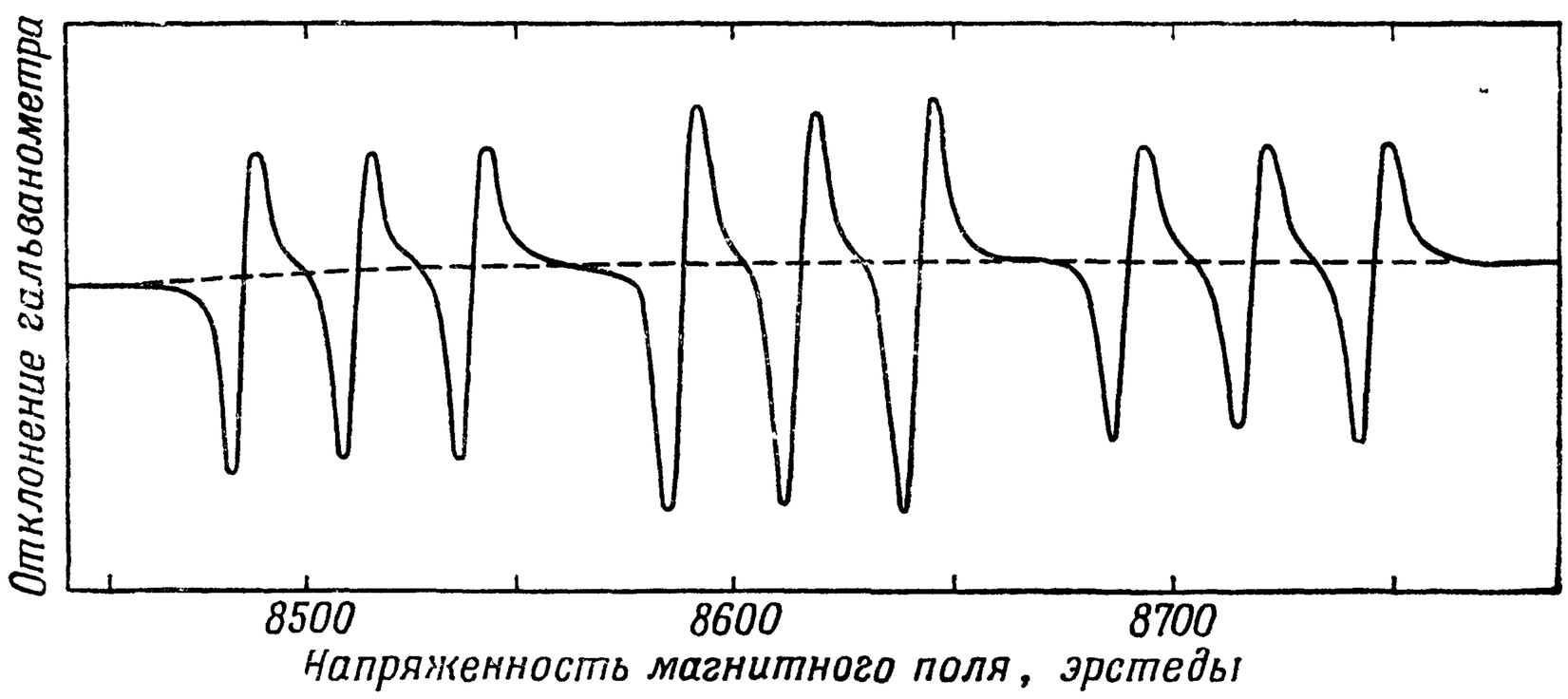
Если эффект Штарка линеен относительно поля (эффектШ тарка первого порядка), то каждое отдельное значение M соответствует отдельной штарков-

ской компоненте и наложение параллельного магнитного поля не может расщепить эту компоненту (но изменяет ее частоту). Если эффект Штарка пропорционален квадрату электрического поля (эффект Штарка второго порядка), то компоненты, соответствующие положительному и отрицательному значениям M, совпадают и могут быть разделены магнитным полем.

Если магнитные и электрические поля не параллельны, то M не является больше хорошим квантовым числом, и частоты компонент линий зависят от напряженности обоих полей более сложным образом. Кроме того, относительные интенсивности компонент также зависят от напряженности обоих полей. Подробности в случае перекрещивающихся электрического и магнитного полей, а также некоторые случаи полей средней силы рассмотрены в работе Кёстера [473].

§ 8. ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ ЗЕЕМАНОВСКИМИ КОМПОНЕНТАМИ

Между зеемановскими компонентами отдельного уровня наблюдаются переходы, соответствующие правилам отбора $\Delta J=0$, $\Delta M=\pm 1$, и дающие частоты, которые растут приблизительно линейно с величиной магнитного поля. Если величина магнитного момента молекулы — порядка одного магнетона Бора, то зеемановское расщепление уровней может оказаться настолько



Фиг. 67. Переходы между зеемановскими компонентами в спектре $N^{14}O^{16}$ при давлении 1,0 *мм рт. ст.* (Беринger и Кастл [463]).

большим, что соответствующие переходы попадут в сверхвысокочастотный диапазон. Так как $\mu_0/h=\sim 1{,}4$ *мгц/эрстед*, то магнитное поле 15 000 *эрстед* даст зеемановское расщепление, равное 21 000 *мгц*, если молекулярный g-фактор равен единице.

Беринger и др. использовали переходы между зеемановскими компонентами для получения сверхвысокочастотного спектра поглощения различных парамагнитных газов [463, 472, 592]. Газ заключался в объемном резонаторе, помещенном между полюсами электромагнита. Этот резонатор был настроен на подходящую сверхвысокую частоту (например, 24 000 *мгц*), а для обнаружения поглощения сверхвысокочастотной энергии использовалась чувствительная схема. Магнитное поле изменялось до тех пор, пока какая-либо компонента не совпадала с частотой объемного резонатора и обнаруживалось поглощение, обусловленное соответствующим переходом. С помощью такого метода исследовалась зависимость поглощения на фиксированной частоте зеемановского перехода от магнитного поля, а не от частоты, как это обычно бывает для вращательного перехода. На фиг. 67 приведен спектр этого типа для молекулы NO; с помощью спектрометра, использованного для получения этого спектра, получалась производная от линии

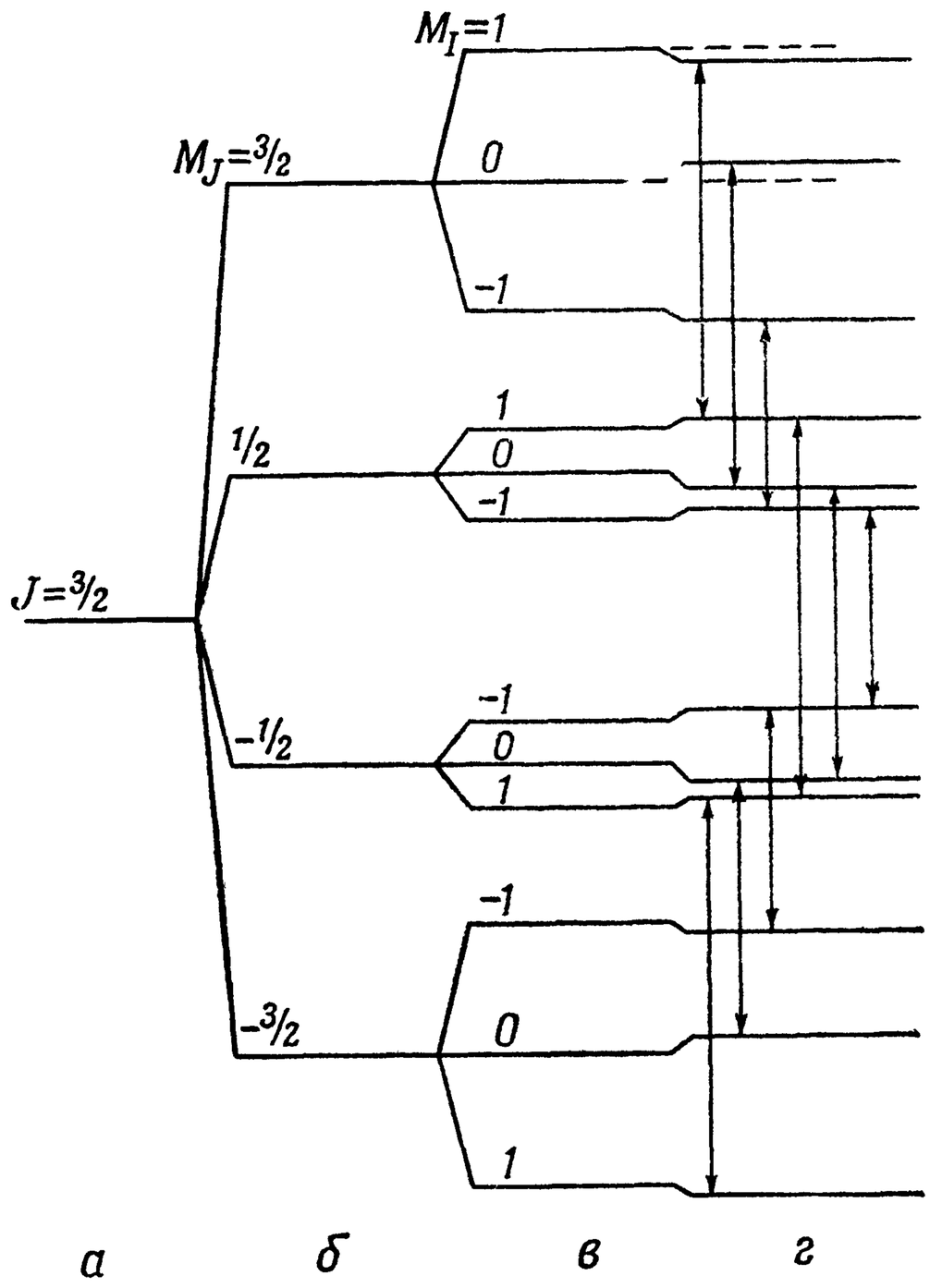
поглощения, что и является причиной необычной формы линий, изображенных на этой фигуре.

Молекула NO находится в $^2\Pi$-состоянии, причем имеет место случай связи (*a*), по Гунду. На фиг. 67 изображены переходы между зеемановскими компонентами $^2\Pi_{3/2}$-состояния с $J = {}^3/_2$, имеющего наибольший g-фактор. Все другие состояния имеют g-фактор значительно меньший, и, следовательно, при данном магнитном поле переходы между зеемановскими компонентами этих уровней будут соответствовать значительно более низкой частоте. Напряженность использовавшегося магнитного поля была достаточна для нарушения связи между молекулой и ядерным спином N^{14} (O^{16} имеет нулевой спин), но недостаточна для нарушения связи между S и L. На фиг. 68 изображена схема получающихся уровней энергии.

Сверхтонкая структура, показанная на фиг. 68, на самом деле много меньше расстояния между основными уровнями (фиг. 68, *б*). Расстояние между основными уровнями может быть определено из (11.4) и равно ~ 9400 *мгц*. Энергия сверхтонкого взаимодействия, согласно (8.7), равна $\Delta W_\mu = [a\Lambda + (b+c)\Sigma]\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{k}$. Из векторной модели следует, что

$$\mathbf{I}\cdot\mathbf{k} = \frac{M_I M_J \Omega}{J(J+1)} = \frac{2}{5} M_I M_J,$$

так что $\Delta W_\mu = A M_I M_J$. Величина A, найденная экспериментально, равна $29{,}8 \pm 0{,}3$ *мгц*. Энергия, обусловленная наличием квадрупольной связи, для этого случая сильной связи выражается с помощью равенства (10.32), где постоянная квадрупольной связи равна $-1{,}7 \pm 0{,}5$ *мгц*.



Фиг 68 Схема подуровней уровня $J = {}^3/_2$ $^2\Pi_{3/2}$-состояния молекулы $N^{14}O^{16}$

а—область, соответствующая отсутствию магнитного поля, *б*—уровни энергии, расщепленные вследствие наличия магнитного поля, но без сверхтонкой структуры, *в*—сверхтонкая структура, связанная с ядерным магнитным моментом N^{14}, *г*—область, соответствующая энергии с учетом электрического квадрупольного момента ядра N^{14} (Берингер и Кастл [463]).

Каждая из приведенных на фиг. 67 трех групп состоит из трех линий и соответствует переходу с определенным M_J, расщепленному за счет магнитного взаимодействия, Согласно развитой выше теории,

$$\Delta W_H = \frac{2}{5}(\Lambda + 2{,}002\,\Sigma) M_J \mu_0 H$$

и центры трех групп должны совпадать. Расхождение в частотах центров этих трех групп объясняется небольшими эффектами второго порядка, пропорциональными H^2. Во многих работах (Генри [496] Маргенау и Генри [524], Фрош и Фоли [740]) были приведены более подробное рассмотрение и более полный расчет спектра.

Переходы между зеемановскими уровнями в NO обусловлены взаимодействием между сверхвысокочастотным полем и либо магнитным, либо электрическим моментом молекулы. Проведенное обсуждение справедливо в обоих случаях, за исключением случая, когда переходы, связанные с электрическим моментом, включают в себя l-удвоение. Разрешенные электрические дипольные переходы подобны переходам, разрешенным для линейных молекул с Λ-удвоением, которые, как можно видеть из выраже-

ния (2.16), всегда включают переходы между двумя различными уровнями дублета. Поэтому можно ожидать, что зеемановские уровни будут представлять собой дублеты, разделенные (если происходит электрический дипольный переход) двойной величиной Λ-удвоения. Как магнитный, так и электрический дипольные переходы могут быть выделены при ориентировании сверхвысокочастотного поля перпендикулярно или параллельно направлению магнитного поля. Этим методом Берингер и Роусон обнаружили и измерили Λ-удвоение в молекуле NO, равное 1,7 *мгц*.

В работах Берингера, Кастла, Тинкхама и Стрендберга [592, 1125] исследовались переходы между зеемановскими уровнями в молекуле O_2. Хотя эффект Зеемана для p-триплетов в спектре молекулы O_2 значительно сложнее, чем для рассмотренного случая молекулы NO, и, хотя, кроме того, в этом случае имеют место условия среднего поля, однако для наблюдаемых переходов между зеемановскими уровнями была развита достаточно полная теория (Шмидт, Будо и Земплен [82], Генри [495], Тинкхам и Стрендберг [1125]).

Глава 12

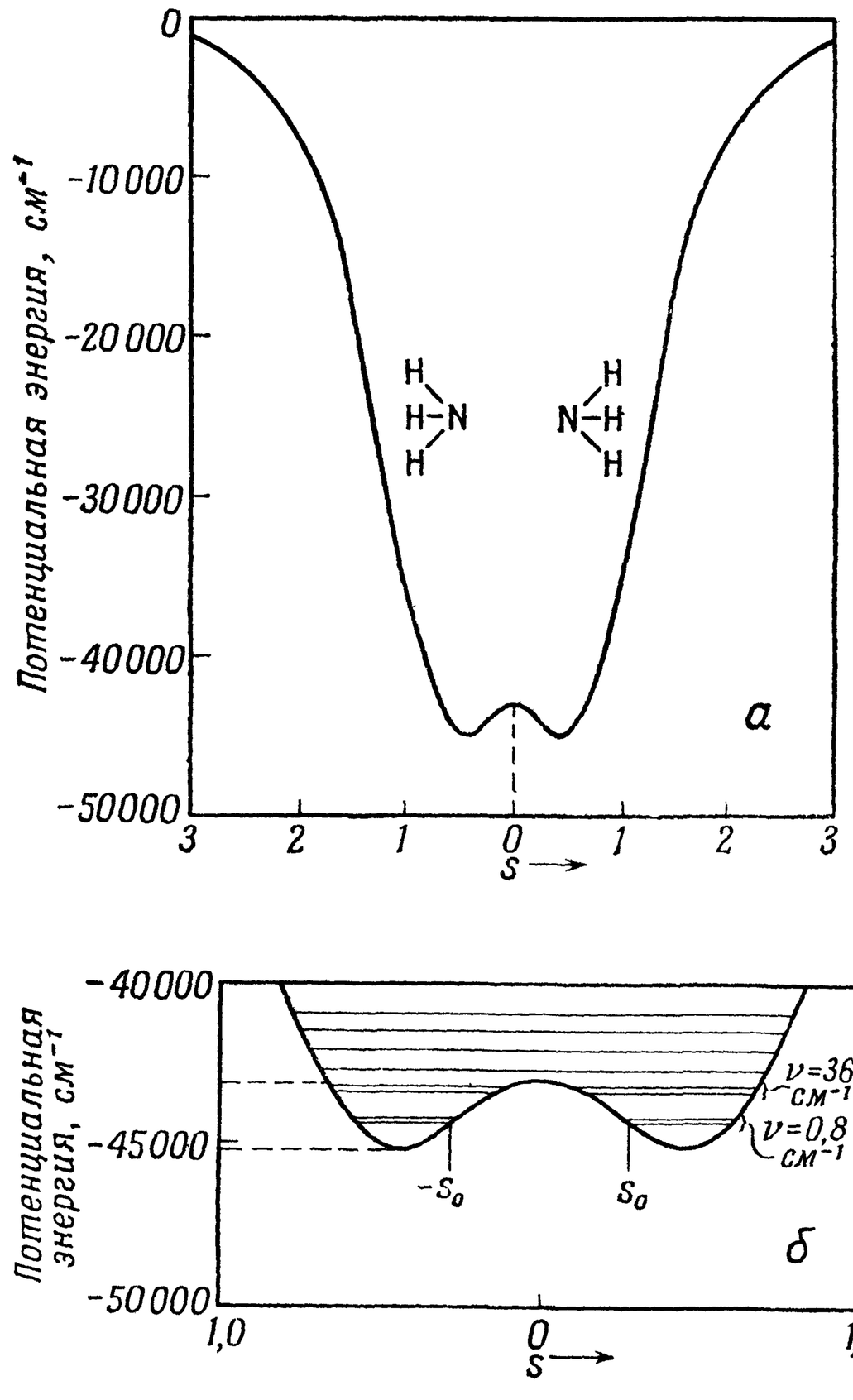
СПЕКТР АММИАКА И ЗАТОРМОЖЕННЫЕ ДВИЖЕНИЯ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Благодаря интенсивности и богатству своего спектра аммиаку (NH_3) принадлежит главная роль в развитии радиоспектроскопии. Аммиак имеет большое число легко наблюдаемых линий, с помощью которых проверялись как теория, так и работа аппаратуры.

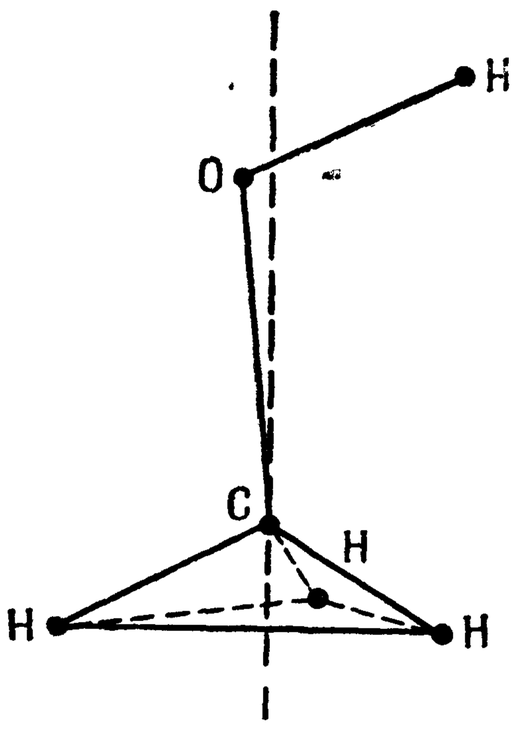
Аммиак является также самой простой молекулой, имеющей спектр, который принадлежит к классу спектров, обусловленных внутренним заторможенным движением. Этот класс спектров еще на протяжении ряда лет будет находиться в центре внимания исследователей.

Все наиболее важные виды заторможенных движений связаны с квантовомеханическим туннельным эффектом. Таким образом, они представляют собой такие движения, которые с энергетической точки зрения в классической механике происходить не могут. Например, молекула NH_3 в основном колебательном состоянии не обладает энергией, достаточной для того, чтобы атом азота смог оказаться в плоскости расположения атомов водорода, ибо в этом месте имеется большой «бугор» потенциальной энергии, как показано на фиг. 69. В действительности атом азота быстро колеблется, проходя при этом через плоскость водородов. Это явление называется туннельным эффектом, так как атом азота не может «взобраться» на «бугор» потенциальной энергии, и, чтобы проникнуть на ту сторону «бугра», он должен как бы «проделать туннель» в потенциальном барьере. Инверсия NH_3 по существу является колебательным движением. Хотя колебания обычно имеют частоты, лежащие в инфракрасной области, однако инверсия



Фиг. 69. *а*—потенциальная кривая NH_3. Расстояние между азотом и плоскостью водородов обозначается через переменную *s*; *б*—более подробное изображение нижней части потенциальной кривой и энергетических уровней.

NH_3 настолько замедляется тормозящим потенциалом, что ее частота лежит в сверхвысокочастотном диапазоне. Качественные изменения при переходе от случая обычных колебательных уровней в отсутствие потенциального барьера к случаю колебательных уровней, которые удваиваются вследствие наличия замедляющего барьера, были рассмотрены в гл. 3. Когда колебательная энергия настолько велика, что инверсия молекулы NH_3 может происходить согласно законам классической механики, колебательные уровни уже не образуют тесных пар, а скорее соответствуют обычным эквидистантным колебательным уровням. Но и в этом случае наличие потенциального барьера оказывает заметное влияние, и, хотя при этом туннельный эффект не имеет места, можно говорить о некотором торможении движения.

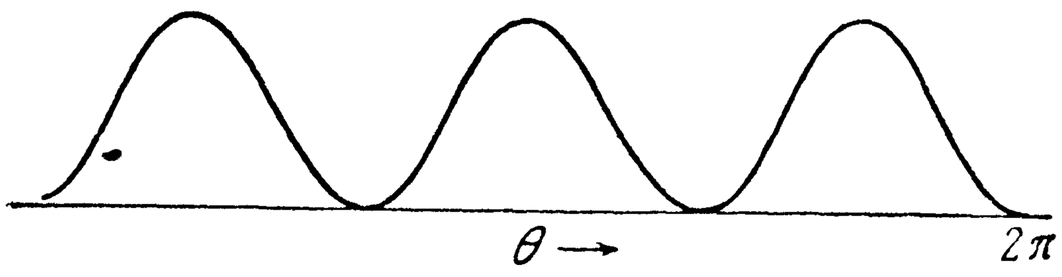


Фиг. 70. Структура метилового спирта.

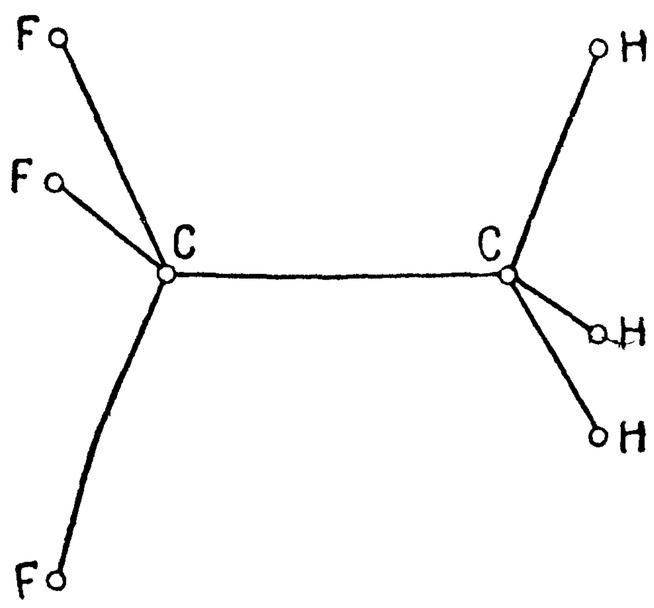
Группа OH может вращаться вокруг оси и занимать различные положения по отношению к группе CH_3, но такое вращение заторможено благодаря взаимодействию между этими группами атомов

Другим примером заторможенного движения является вращение одной части молекулы относительно другой части. Так, атом водорода, связанный с атомом кислорода в молекуле CH_3OH (фиг. 70), имеет три возможных положения с равными энергиями. Однако для перехода из одного положения в другое он должен пройти сквозь потенциальный барьер, изображенный на фиг. 71. Следовательно, вращение атома водорода вокруг связи C—O заторможено. Подобным же образом метиловая группа в молекуле CH_3CF_3 (фиг. 72) имеет три положения равновесия с равными энергиями, причем эти положения разделены потенциальными барьерами. Обычно при заторможенных движениях существуют два или больше положений равновесия с равными энергиями. Если же эти положения являются лишь минимумами энергии с неодинаковыми ее значениями, то многие характерные свойства и интересные особенности заторможенных движений, о которых идет речь, не проявляются.

Если заторможенные движения имеют частоты, лежащие в пределах или вблизи сверхвысокочастотного диапазона, то наблюдаемые



Фиг. 71. Зависимость потенциальной энергии молекулы CH_3OH от угла поворота группы OH вокруг оси по отношению к группе CH_3. Минимум потенциала, вероятно, соответствует такому положению атома водорода, входящему в состав радикала O—H, когда он находится на максимальном расстоянии от ближайшего атома водорода группы CH_3



Фиг. 72. Структура молекулы CH_3CF_3.

Вращение группы CH_3 по отношению к группе CF_3 заторможено вследствие взаимодействия между этими группами атомов.

спектры часто бывает очень трудно интерпретировать, так как в указанный диапазон попадает слишком большое число линий, а также потому, что в этих случаях нельзя точно вычислить положения энергетических уровней. Кроме того, частоты этих движений настолько сильно зависят от потенциальных барьеров, что сделать сколько-нибудь полезную оценку частоты для какой-либо молекулы обычно бывает невозможно. Наряду с этим исследования заторможенных движений представляют значительный инте-

рес для изучения молекулярной структуры, а также для химии. Мы будем часто встречаться с трудностями, связанными с этой проблемой, ибо заторможенные движения возникают у значительной части более сложных газообразных молекул.

§ 2. ИНВЕРСИОННЫЙ СПЕКТР NH_3

Рассмотрим колебание NH_3, при котором атом азота движется перпендикулярно плоскости водородов и которое будет приводить к инверсии, если N пересекает эту плоскость. Потенциальная энергия как функция расстояния s атома азота от плоскости водородов изображена на фиг. 69. Молекула может совершать довольно быстрые колебания в потенциальной яме с азотом по одну сторону плоскости водородов, а после большого числа таких колебаний атом азота может проникнуть сквозь потенциальный барьер и начать колебаться по другую сторону плоскости. Частота быстрых колебаний лежит в инфракрасной области (950 $см^{-1}$), в то время как частота проникновения через плоскость расположения атомов водорода является инверсионной частотой, которая для основного состояния оказывается в сверхвысокочастотном диапазоне (0,8 $см^{-1}$). Приближенное значение энергии основного колебательного состояния приведено на фиг. 69 и равно потенциальной энергии $V(s)$ при $s=\pm s_0$, так что, согласно классической теории, атом азота не может находиться от плоскости водородов на расстоянии меньшем s_0.

Приближенное значение инверсионной частоты, вычисленной Деннисоном и Уленбеком [39], равно

$$\nu=\frac{\nu_0}{\pi A^2}, \tag{12.1}$$

где $A=\exp\left\{\frac{2\pi}{h}\int_0^{s_0}[2\mu(V(s)-W)]^{1/2}\,ds\right\}$, ν_0 — частота колебаний в одном из потенциальных минимумов, μ — приведенная масса для колебательного движения, W — полная колебательная энергия. Это выражение было получено в квазиклассическом приближении (методом Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна, или ВКБ), при котором в различных областях движения используются приближенные волновые функции, которые сшиваются на границах этих областей.

Для выяснения смысла соотношения (12.1) рассмотрим простое гармоническое колебание, которому в низшем состоянии соответствует волновая функция $u_{\text{лев.}}$, когда азот находится слева от плоскости водородов, и функция $u_{\text{прав.}}$, когда азот находится справа от нее. Истинные молекулярные волновые функции, соответствующие определенным значениям энергии, должны быть либо симметричными, либо антисимметричными по отношению к инверсии, так что волновые функции двух инверсионных уровней низшего колебательного состояния будут выражаться в виде следующих комбинаций (как показано на фиг. 16)

$$\psi_0=\frac{1}{\sqrt{2}}(u_{\text{лев.}}+u_{\text{прав.}})$$

и

$$\psi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}(u_{\text{лев.}}-u_{\text{прав.}}).$$

Если в момент $t=0$ атом азота находится с левой стороны, то соответствующей волновой функцией, описывающей систему в этот момент (которая не имеет определенного значения энергии), будет функция $\psi=u_{\text{лев.}}=(1/\sqrt{2})(\psi_0+\psi_1)$. Если теперь, как и в гл. 3, учесть временну́ю зависи-

мость этой функции, то получим

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0 + \psi_1 e^{2\pi i \nu t}] e^{2\pi i W_0 t/h}, \tag{12.2}$$

где $h\nu$ — разность энергий двух инверсионных состояний, а W_0 — энергия нижнего состояния, которому соответствует ψ_0. Спустя время $t = 1/2\nu$ волновая функция (12.2) станет равной

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0 - \psi_1] e^{2\pi i W_0 t/h} = u_{\text{прав.}} e^{2\pi i W_0 t/h} \tag{12.3}$$

и, следовательно, азот перейдет на правую сторону. Если ограничиться коротким промежутком времени начиная с того момента, когда азот находился с левой стороны, то часть функции (12.2), заключенную в скобки, можно записать в виде ряда

$$\psi = \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_0 + \psi_1) + \psi_1 \frac{2\pi i \nu t}{\sqrt{2}} + \dots \right] e^{2\pi i W_0 t/h} =$$

$$= u_{\text{лев.}} + \pi i \nu t \, (u_{\text{лев.}} - u_{\text{прав.}}) + \dots, \tag{12.4}$$

так что амплитуда волновой функции, соответствующей нахождению азота с правой стороны, возрастает до $\pi\nu t$. Эта величина характеризует скорость проникновения сквозь потенциальный барьер и связывает ее с частотой инверсии. Скорость проникновения можно также вычислить, рассматривая явление туннельного эффекта.

Рассмотрим теперь атом азота, который, двигаясь слева, достигает потенциального барьера при $s = -s_0$. Его волновая функция будет частично «проникать» сквозь барьер и распространяться на область правой части потенциальной ямы. Величину проникновения можно грубо оценить, рассматривая уравнение Шредингера в «классически» запрещенной области

$$\frac{d^2\psi}{ds^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} (V - W) \psi = 0. \tag{12.5}$$

Если V — достаточно медленно меняющаяся функция аргумента s, то приближенное решение уравнения (12.5) можно записать в виде

$$\psi = \exp \left\{ -\frac{1}{h} \int_{-s_0}^{s} [2\mu (V(s) - W)]^{1/2} \, ds \right\}. \tag{12.6}$$

Так как в «классически» запрещенной области движения разность $V - W$ положительна, то (12.6) соответствует экспоненциально затухающей волновой функции, амплитуда которой равна единице на границе области, где азот достигает барьера (возрастающая экспонента, которая также является решением, опущена, ибо ее наличие означало бы, что N имеет бóльшую вероятность находиться справа). Амплитуда волновой функции частицы, которая проникла через эту границу, равна

$$\psi_{s=s_0} = \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_{-s_0}^{s_0} [2\mu (V - W)]^{1/2} \, ds \right\} =$$

$$= \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{0}^{s_0} [2\mu (V - W)]^{1/2} \, ds \right\} = \frac{1}{A^2}. \tag{12.7}$$

За время t, которое достаточно велико для того, чтобы азот успел сделать довольно много колебаний с левой стороны, но которое мало по сравнению с временем, за которое происходит инверсия, азот столкнется

с потенциальным барьером слева $\nu_0 t$ раз (ν_0 — колебательная частота). Можно представить, что при каждом столкновении с барьером азот частично проникает сквозь него и передает некоторую амплитуду $1/A^2$ на правую сторону. Амплитуды, которые передаются, складываются в общую амплитуду, и спустя время t она достигает величины $\nu_0 t/A^2$, т. е. вероятность проникновения за время t будет равна $(\nu_0 t/A^2)^2$. Это выражение очень близко к обычному выражению для радиоактивного распада или для другого типа проникновения через потенциальный барьер с помощью туннельного эффекта ([327], стр. 22). Приравнивая амплитуду $\nu_0 t/A^2$, амплитуде, соответствующей $u_{\text{прав.}}$ в выражении (12.4), найдем

$$\pi\nu t = \frac{\nu_0 t}{A^2} \quad \text{или} \quad \nu = \frac{\nu_0}{\pi A^2}, \tag{12.8}$$

т. е. результат, полученный Деннисоном и Уленбеком.

В основном состоянии NH_3 отношение $\nu/\nu_0 \approx 1200$, так что $A^2 \approx 400$ или $A^2 \approx e^6$. Вследствие того, что A^2 велико и зависит экспоненциально от $\mu^{1/2}$ [или $(V-W)^{1/2}$], изменение какой-либо из этих величин может сильно повлиять на инверсионную частоту ν. Например, если приведенная масса увеличится в 2 раза, что грубо соответствует переходу от NH_3 к ND_3, то ν уменьшится в $e^{6(\sqrt{2}-1)}$ раз, т. е. в 11 раз. Инверсионная частота особенно сильно зависит от величины потенциального барьера; большинство молекул имеет такие высокие потенциальные барьеры и большие массы, что их инверсионные частоты не превосходят 1 *гц*. Инверсия многих молекул происходит настолько медленно, что она не успевает произойти в течение нескольких миллиардов лет.

В первом возбужденном колебательном состоянии NH_3 имеет бóльшую инверсионную частоту, так как величина W увеличивается. Деннисон и Уленбек [39], предположив простую форму потенциального барьера, получили значения инверсионных частот для основного и первого возбужденных колебательных состояний, которые находятся в грубом согласии с экспериментальными данными.

Точность выбранной формы кривой потенциального барьера не существенна, так как A зависит только от площади, ограниченной этой кривой, а не от деталей формы барьера. Меннинг [69] нашел потенциальную кривую, имеющую форму, которую можно ожидать для NH_3 и при которой можно легко найти решение волнового уравнения и точные значения энергий. Потенциал Меннинга имеет вид

$$\frac{V}{hc} = 66\,551\,\operatorname{sech}^4\frac{x}{2\rho} - 109\,619\,\operatorname{sech}^2\frac{x}{2\rho}, \tag{12.9}$$

где V/hc — потенциал в обратных сантиметрах, x — координата, определяющая расстояние между азотом и плоскостью водородов, $\rho = 6{,}98\cdot 10^{-8}/\mu^{1/2}$, где μ — приведенная масса в атомных единицах массы (*а.е.м.*). Этот потенциал обращается в нуль при больших s (или x) и симметричен относительно $s=0$. Он имеет максимум при $s=0$, где равен $-43\,068$ *см*$^{-1}$, и два минимума со значением $-45\,140$ *см*$^{-1}$. В формуле (12.9) постоянные выбраны так, чтобы получалось возможно более полное согласие с равновесной конфигурацией молекулы, колебательной частотой и точным значением инверсионной частоты для одного уровня.

Если предположить, что расстояние между атомами водорода остается постоянным во время движения, т. е. что атомы водорода движутся совместно как жесткий треугольник, то в качестве x следует выбрать расстояние s между атомом азота и плоскостью этого треугольника. Если m — масса водорода и M — масса азота, то приведенная масса в этом случае равна просто $\mu = 3mM/(3m+M)$. Однако лучшим приближением в описании движения является предположение, что при колебаниях расстоя-

ние N—H остается неизменным, а изменяются углы H—N—H (Шенг, Баркер и Деннисон [121]). В этом случае за x принимается расстояние вдоль дуги от атомов водорода до средней плоскости, т. е. до плоскости, в которой находится азот и которая перпендикулярна оси молекулы. Если угол между этой плоскостью и связью N—H равен α, то можно показать, что соответствующая приведенная масса будет равна $\mu = 3m \times$ $\times (M + 3m \sin^2 \alpha)/(3m + M)$. Эта приведенная масса изменяется лишь незначительно при изменении α, и можно считать, что ее величина соответствует равновесному значению угла $\alpha_0 = 21°49'$. Различные величины приведенной массы при подстановке в потенциальную функцию Меннинга дают разные равновесные высоты пирамиды NH_3. Однако эти высоты близки к наблюдаемым значениям.

Таблица 44

Инверсионные частоты аммиака, *мгц*[1])

Состояния и изотопические комбинации	Основное состояние			Первое возбужденное колебательное состояние	
	$N^{14}H_3$	$N^{14}D_3$	$N^{15}H_3$	$N^{14}H_3$	$N^{14}D_3$
Наблюдаемая величина	23 786	1600	22 705	1 095 000	117 000
Вычисленная из потенциала Меннинга . . .	25 000	1250	—	780 000	83 000
Вычисленная из потенциала Ньютона—Томаса	23 800	—	22 700	690 000	—

[1]) Первое возбужденное колебательное состояние ($v_2=1$) соответствует энергии возбуждения колебаний атома азота относительно плоскости расположения атомов водорода, равной приблизительно 950 $см^{-1}$. Численные значения взяты у Меннинга [69], Ньютона и Томаса [328]. Численные значения для $N^{14}D_3$ были получены Джаваном и Лотшпейхом на основе потенциала Меннинга.

Инверсионные частоты для различных изотопических комбинаций аммиака, рассчитанные на основе потенциала Меннинга, приведены в табл. 44 наряду с экспериментальными результатами. Константы, входящие в выражение для потенциала, выбраны таким образом, чтобы получить наилучшее согласие с экспериментальными данными, включая и энергию первого колебательного уровня.

С помощью этого потенциала можно получить удовлетворительное согласие с экспериментом и в описании возбужденных колебательных уровней [69]. Хотя для инверсионных частот получаются приближенно правильные значения, однако достижение удовлетворительного согласия со всеми экспериментальными данными при помощи потенциала Меннинга не представляется возможным. С этим обстоятельством мы также столкнемся при рассмотрении тонкой структуры инверсионного спектра.

Ньютон и Томас [328] использовали потенциал вида

$$\frac{V}{hc} = \left\{ \left[\frac{(0{,}377)^2 - s^2}{0.536 + s^2} \right]^2 - 1 \right\} 3{,}17 \cdot 10^4 \, см^{-1}, \qquad (12.10)$$

где s измеряется в ангстремах. В этом случае предполагается, что атомы водорода движутся как жесткий треугольник. Значения некоторых инверсионных частот, вычисленные приближенным методом, исходя из этого потенциала [328], приведены в табл. 44. Оказывается, что потенциал (12.10) дает результаты, которые сравнимы по точности с результатами, полученными на основе потенциала (12.9).

§ 3. ИНВЕРСИЯ ДРУГИХ СИММЕТРИЧНЫХ ГИДРИДОВ

Очень простая форма потенциала, которая дает достаточно точные значения инверсионных частот NH_3, была предложена Костейном и Сезерлендом [729]. Этот потенциал, использованный для оценки инверсионных частот PH_3 и AsH_3, имеет вид

$$V = \frac{3}{2} k_r (\Delta r)^2 + \frac{3}{2} k\delta (\Delta \delta)^2, \tag{12.11}$$

где Δr — изменение длины связи N — H, $\Delta\delta$ — изменение угла H — N — H. Силовые постоянные k_r и k_δ, а также отношение Δr к $\Delta\delta$ можно вычислить, рассматривая наблюдаемые колебательные частоты NH_3 в нормальных координатах. Такое вычисление приводит к результату

$$V = 3{,}89 \cdot 10^4 (\Delta\delta)^2 \ см^{-1}, \tag{12.12}$$

где δ измеряется в радианах. Отсюда высота потенциального барьера между двумя минимумами получается равной 2077 $см^{-1}$, что хорошо согласуется с соответствующей величиной 2072 $см^{-1}$ для потенциала Меннинга. На самом деле, потенциальная кривая (12.12) очень близка к кривой (12.9).

Аналогичные вычисления потенциального барьера на основе колебательных постоянных и геометрии молекул PH_3 и AsH_3 приводят к следующим результатам [729].

Для PH_3:

$$V = 5{,}3 \cdot 10^4 (\Delta\delta)^2 \ см^{-1}. \tag{12.13}$$

Высота потенциального барьера над минимумами равна 6085 $см^{-1}$.

Инверсионные частоты равны в основном состоянии 0,14 *мгц*, в первом возбужденном состоянии 7,2 *мгц*.

Для AsH_3:

$$\begin{aligned} V &= 4{,}56 \cdot 10^4 (\Delta\delta)^2 \ см^{-1}, \\ \delta_0 &= 0{,}585 \ радиан. \end{aligned} \tag{12.14}$$

Высота потенциального барьера над минимумами равна 11 220 $см^{-1}$.

Инверсионные частоты равны в основном состоянии $^1/_2$ колебания в год, в первом возбужденном состоянии 1 колебанию в день.

Таким образом, инверсионное расщепление PH_3, по-видимому, достаточно велико для того, чтобы дать заметное удвоение вращательных линий при радиоспектроскопических измерениях. Полная инверсия AsH_3 происходит раз в два года, и, следовательно, соответствующее расщепление будет так мало, что его наблюдать невозможно. Эти примеры иллюстрируют, насколько быстро изменяется частота с ростом потенциального барьера.

§ 4. ТОНКАЯ СТРУКТУРА ИНВЕРСИОННОГО СПЕКТРА АММИАКА, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ВРАЩАТЕЛЬНО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

До сих пор рассмотрение инверсионного спектра проводилось без учета вращательного движения молекулы. Однако между вращением и колебанием, конечно, имеет место взаимодействие, которое у большинства молекул приводит к появлению во вращательном спектре ряда близко расположенных линий, каждая из которых соответствует определенному колебательному состоянию. В инверсионном спектре, который по своему типу является колебательным, также имеются серии линий, обладающих различными инверсионными частотами, причем каждая из таких линий соответствует определенному вращательному состоянию.

Качественные особенности влияния вращения на инверсионный спектр NH_3 (а также любой другой молекулы) можно достаточно хорошо объяснить на основе классического рассмотрения. Вращательные частоты NH_3 значительно выше, чем инверсионные частоты основного состояния, так что никаких особых взаимодействий резонансного типа не возникает. Влияние вращения сказывается в том, что центробежные силы изменяют эффективный потенциал, в котором молекула совершает колебания. Сначала рассмотрим вращение молекулы вокруг оси симметрии. Результирующая центробежная сила стремится сплющить молекулу, т. е. увеличить угол H — N — H. Следовательно, центробежные силы «облегчают» прохождение атомов водорода мимо азота, и инверсионная частота увеличивается. Центробежная сила пропорциональна квадрату момента количества движения относительно оси, т. е. K^2, вследствие чего можно ожидать, что инверсионная частота увеличится, грубо говоря, на величину bK^2, где b — некоторая положительная постоянная. Теперь рассмотрим вращение относительно оси, перпендикулярной оси молекулы. В этом случае центробежные силы стремятся удлинить пирамиду NH_3, т. е. уменьшить угол H — N — H. Вследствие этого атомам водорода становится труднее попадать в одну плоскость с азотом и инверсионнная частота уменьшается. Так как квадрат момента количества движения, перпендикулярного оси симметрии молекулы, пропорционален $J(J+1)-K^2$, где J — квантовое число полного момента количества движения, то можно ожидать, что в результате такого движения инверсионная частота уменьшится, грубо говоря, на величину $a[J(J+1)-K^2]$, где a — положительная постоянная. Таким образом, выражение для частоты должно иметь следующий вид:

$$\nu = \nu_0 - a[J(J+1)-K^2] + bK^2 + \text{более высокие степени } J \text{ и } K. \quad (12.15)$$

Количественное вычисление эффектов, обусловленных вращением, может быть проведено на основе детального рассмотрения воздействия центробежных сил на колебательное и инверсионное движения. Воздействие этих сил на инверсионную частоту характеризуется величиной A, входящей в выражение (12.1). Для учета вращения величина A может быть переписана в виде (Шенг, Баркер и Деннисон[121])

$$A = \exp\left\{\frac{2\pi}{h}\int_0^{s_0+\delta s}[2\mu(V+\delta V-W-\delta W)]^{1/2}\,ds\right\}, \quad (12.16)$$

где δV и δW — изменения потенциальной и колебательной энергий, обусловленные вращением; $s_0+\delta s$ — новое значение параметра s, при котором кинетическая энергия обращается в нуль. Изменение эффективного потенциала V вследствие воздействия центробежных сил равно просто изменению кинетической энергии вращения при наличии колебаний в молекуле, т. е.

$$\delta V = \hbar^2[J(J+1)-K^2]\left(\frac{1}{2I_A}-\frac{1}{2I_A^0}\right)+\hbar^2K^2\left(\frac{1}{2I_C}-\frac{1}{2I_C^0}\right), \quad (12.17)$$

где I_A и I_C — моменты инерции молекулы, зависящие от колебательной координаты, а I_A^0 и I_C^0 — величины, соответствующие молекуле, находящейся в условиях равновесия. Вкладами в A от δW и δs можно пренебречь. Если, предполагая δV малым, разложить (12.16) в ряд и подставить новую величину A в (12.1), то изменение инверсионной частоты ν будет равно

$$\delta\nu = -\frac{2\nu}{\hbar}\int_0^{s_0}\mu\delta V\,[2\mu(V-W)]^{-1/2}\,ds. \quad (12.18)$$

Выражение (12.18) следует численно проинтегрировать, подставляя в него δV из формулы (12.17) и учитывая зависимость I_A и I_C от пара-

метра s. Кроме того, можно предполагать различные пути движения атомов водорода по отношению к азоту. Шенг, Баркер и Деннисон [121] выбрали путь, промежуточный между тем, который получается, если атомы водорода образуют жесткий треугольник, и тем, который получается при фиксированной в течение процесса инверсии длине связи N—H. Результат, полученный в соответствии с формулой (12.18), имеет вид (12.15), который установлен исходя из качественных соображений. В табл. 45 приведены расчетные значения коэффициентов a и b, входящих в (12.15), и экспериментально определенные постоянные.

Ньютон и Томас [328] вычислили тонкую структуру инверсионных спектров $N^{14}H_3$ и $N^{15}H_3$, вводя центробежные члены на более ранних этапах вычисления. Эти члены удобно комбинировать с использовавшейся ими формой потенциала (12.10), вследствие чего вращательные эффекты с самого начала учитываются в вычислениях инверсионных частот. Значения полученных постоянных тонкой структуры также приведены в табл. 45.

Таблица 45

Постоянные тонкой структуры для аммиака, *мгц*

Изотопические комбинации и состояния		$N^{14}H_3$		$N^{15}H_3$	$N^{14}D_3$	
		основное состояние	возбужденное состояние	основное состояние	основное состояние	возбужденное состояние
Экспериментальные величины	a	151,5	4860	141,9	7,16	—
	b	59,9	1800	55,8	2,88	—
Вычисленные из потенциала Меннинга	a . .	102	4680	—	3,61	267
	b . .	55,5	1980	—	2,60	187
Вычисленные из потенциала Ньютона—Томаса	a . .	180	—	186	—	—
	b . .	27	—	6	—	—

Несмотря на то, что данные в табл. 44 и 45 свидетельствуют о достаточно хорошем согласии между теорией и экспериментом, ясно, что ни один из предполагаемых потенциалов не может объяснить поведения инверсионного спектра для всех изотопических комбинаций и колебательных состояний с точностью, большей 10%. Хадли и Деннисон [174] сделали попытку несколько усовершенствовать использовавшиеся выше формы потенциала, но не добились заметного улучшения результатов. Это показывает, что существенное улучшение согласия теории с экспериментом связано, по-видимому, с необходимостью рассмотрения не только одномерного случая (как во всех использовавшихся выше моделях). Относительный успех одномерной модели объясняется тем обстоятельством, что учитывается одно нормальное колебание, которое прежде всего входит в инверсию. Однако при изучении влияния на инверсию бывают существенны также и другие нормальные колебания. В табл. 46 приведены около 65 линий инверсионного спектра NH_3, измеренных до настоящего времени; кроме того, в таблице указаны приблизитель-

ные интенсивности этих линий при комнатной температуре. При вычислении относительных интенсивностей предполагалось, что для полуширины линии справедлива формула (13.62).

Таблица 43

Наблюдаемые инверсионные линии $N^{14}H_3$

Вращательное состояние		Частота, *мггц*	Интенсивность, $см^{-1}$	Вращательное состояние		Частота, *мггц*	Интенсивность, $см^{-1}$
J	*K*			*J*	*K*		
9	5	16 798,3	$8,7\cdot10^{-6}$	5	4	22 653,00	$2,2\cdot10^{-4}$
7	1	16 841,3	$3,5\cdot10^{-6}$	4	3	22 688,24	$4,4\cdot10^{-4}$
7	2	17 291,6	$1,0\cdot10^{-5}$	6	5	22 732,45	$1,7\cdot10^{-4}$
8	4	17 378,1	$1,5\cdot10^{-6}$	3	2	22 834,10	$2,0\cdot10^{-4}$
7	3	18 017,6	$4,3\cdot10^{-6}$	7	6	22 924,91	$2,9\cdot10^{-4}$
12	9	18 127,2	$4,7\cdot10^{-6}$	15	13	23 004	$4,8\cdot10^{-7}$
11	8	18 162,6	$4,8\cdot10^{-6}$	2	1	23 098,78	$1,1\cdot10^{-4}$
13	10	18 178,0	$1,1\cdot10^{-6}$	8	7	23 232,20	$9,9\cdot10^{-5}$
10	7	18 285,6	$9,4\cdot10^{-6}$	9	8	23 657,46	$6,5\cdot10^{-5}$
14	11	18 313,9	$4,5\cdot10^{-7}$	1	1	23 694,48	$1,9\cdot10^{-4}$
6	1	18 391,6	$4,2\cdot10^{-6}$	2	2	23 722,61	$3,2\cdot10^{-4}$
9	6	18 499,5	$3,4\cdot10^{-5}$	16	14	23 777,4	$1,9\cdot10^{-7}$
15	12	18 535,1	$3,6\cdot10^{-7}$	3	3	23 870,11	$7,9\cdot10^{-4}$
8	5	18 808,7	$2,8\cdot10^{-5}$	4	4	24 139,39	$4,3\cdot10^{-4}$
16	13	18 842,9	$6,6\cdot10^{-8}$	10	9	24 205,25	$7,8\cdot10^{-5}$
6	2	18 884,9	$2,6\cdot10^{-5}$	5	5	24 532,94	$4,0\cdot10^{-4}$
7	4	19 218,52	$4,0\cdot10^{-5}$	17	15	24 680,1	$1,1\cdot10^{-7}$
6	3	19 757,56	$1,1\cdot10^{-4}$	11	10	24 881,90	$2,2\cdot10^{-5}$
5	1	19 838,4	$1,8\cdot10^{-5}$	6	6	25 056,04	$6,9\cdot10^{-4}$
5	2	20 371,48	$5,6\cdot10^{-5}$	12	11	25 695,23	$1,3\cdot10^{-5}$
8	6	20 719,20	$1,0\cdot10^{-4}$	7	7	25 715,14	$2,7\cdot10^{-4}$
9	7	20 735 46	$3,3\cdot10^{-5}$	8	8	26 518,91	$2,0\cdot10^{-4}$
7	5	20 804,80	$7,4\cdot10^{-5}$	13	12	26 655,00	$1,3\cdot10^{-5}$
10	8	20 852,51	$1,9\cdot10^{-5}$	9	9	27 478,00	$2,8\cdot10^{-4}$
6	4	20 994,62	$9,9\cdot10^{-5}$	14	13	27 772,52	$3,0\cdot10^{-6}$
11	9	21 070,73	$2,0\cdot10^{-5}$	10	10	28 604,73	$9,0\cdot10^{-5}$
4	1	21 134,37	$4,0\cdot10^{-5}$	15	14	29 061,14	$1,4\cdot10^{-6}$
5	3	21 285,30	$2,3\cdot10^{-4}$	11	11	29 914,66	$5,5\cdot10^{-5}$
12	10	21 391,55	$5,2\cdot10^{-6}$	12	12	31 424,97	$6,2\cdot10^{-5}$
4	2	21 703,34	$1,1\cdot10^{-4}$	13	13	33 156,95	$1,7\cdot10^{-5}$
13	11	21 818,1	$6,0\cdot10^{-7}$	14	14	35 134,44	$8,7\cdot10^{-6}$
3	1	22 234,51	$6,9\cdot10^{-5}$	15	15	37 385,18	$8,3\cdot10^{-6}$
14	12	22 355	$2,2\cdot10^{-6}$	16	16	39 941,54	$1,9\cdot10^{-}$

Богатый спектр аммиака часто используется для калибровки волномеров, проверки работы радиоспектроскопов, а также в качестве стандартных меток частоты при точных измерениях других спектров. Применение спектра NH_3 для подобных вспомогательных измерений имеет, однако, тот

недостаток, что NH_3 сильно адсорбируется стенками поглощающей ячейки, так что ее бывает затем очень трудно полностью откачать.

Выражение (12.15) слишком упрощено для того, чтобы точно удовлетворять всем данным, приведеннным в табл. 46. Чтобы в разумных пределах достичь хорошего согласия с экспериментальными частотами, нужно произвести дальнейшее разложение типа (12.15) и учесть члены более высокого порядка $J(J+1)$ и K^2. Было рассмотрено несколько таких разложений общего вида (Блини и Пенроуз [158], Гуд [172], Таунс [191], Стрендберг, Кил, Вентинк и Хиллгер [256], Симонс и Горди [339], Шарбо, Мэдиссон и Брэгг [436]). Одно из них [339] содержит пять членов с J и K

$$\nu = 23\,787 - 151{,}3J(J+1) + 211{,}0K^2 + \\ + 0{,}5503J^2(J+1)^2 - 1{,}531J(J+1)K^2 + 1{,}055K^4. \qquad (12.19)$$

Это разложение пригодно для малых J и K, в противном случае оно может давать расхождение на 25 — 50 *мггц*. Исходя из экспоненциальной зависимости (12.1) от потенциала, Костейн [600] предположил, что частоты могут описываться экспонентой от ряда различных степеней $J(J+1)$ и K^2. Его разложение

$$\nu = 23\,785{,}88 \exp[-6{,}36996\cdot10^{-3}J(J+1) + 8{,}88986\cdot10^{-3}K^2 + \\ + 8{,}6922\cdot10^{-7}J^2(J+1)^2 - 1{,}7845\cdot10^{-6}J(J+1)K^2 + 5{,}3075\cdot10^{-7}K^4] \text{ мггц} \qquad (12.20)$$

удовлетворяет данным, приведенным в табл. 46, со средним отклонением 1,3 *мггц*, и должно, следовательно, предсказывать с этой же точностью и другие ненаблюдавшиеся линии.

Существует определенная группа линий, а именно с $K=3$, которые обладают особенностью и систематически не согласуются с формулами (12.19) или (12.20) (Гуд и Колс [218], Стрендберг, Кил, Вентинк и Хиллгер [256]). Величина этих отклонений быстро увеличивается с ростом J и, как можно видеть из табл. 47, попеременно меняет знак в зависимости от того, четно или нечетно J. При больших J отклонения значительно превосходят среднюю ошибку в (12.20), равную 1,3 *мггц*, и при нахождении последней они не учитывались.

Таблица 47

Отклонение линий аммиака, соответствующих $K=3$, от нормальных инверсионных частот, описываемых формулой (12.20)[1])

J	NH_3		ND_3
	вычисленный сдвиг, *мггц*	измеренный сдвиг [600], *мггц*	вычисленные сдвиги [243], *мггц*
3	−0,25	−0,21	±0,03
4	1,76	1,76	±0,24
5	−7,06	−7,03	±0,95
6	21,18	21,18	±2,85
7	−52,9	−52,39	±7,14

[1]) Для NH_3 сдвиг вычислялся в соответствии с формулой (12.21).

Нильсен и Деннисон [243] показали, что, помимо всего прочего, отклонения линий, для которых $K=3$, обусловлены вращательно-колебательным взаимодействием высокого порядка (и, следовательно, малым по величине).

Можно считать, что это взаимодействие снимает K-вырождение, т. е. разделяет два уровня, соответствующие $K = \pm 3$. Как было выяснено в гл. 3, статистика спинов ядер водорода допускает существование только одного из всех возможных уровней NH_3, вследствие чего наблюдается лишь одна смещенная, а не две разделенные линии. Из рассмотрения, проведенного в гл. 3, можно видеть, что тип волновой функции, который определяется ядерными свойствами, зависит от четности J и от инверсионного уровня. В низшем инверсионном уровне при нечетном J возникает высокочастотный K-дублет, а при четном J — низкочастотный дублет. В верхнем инверсионном состоянии имеет место обратная картина. Отсюда следует, что переход дает одну линию, сдвинутую при четном J в сторону высоких частот на величину K-удвоения, а при нечетном J — сдвинутую в сторону низких частот.

В общем случае из соображений симметрии вытекает, что для уровней с K, не кратным 3, колебательно-вращательное взаимодействие не может вызвать ни K-удвоения, ни дальнейшего расщепления (см. Вильсон [74]). Кроме того, хотя уровни с $K = 6$ или $K = 9$ могут быть в принципе расщеплены, однако эффект колебательно-вращательного взаимодействия, сказывающийся в расщеплении этих уровней, намного меньше, чем тот же эффект для уровней с $K = 3$. Даже для уровней с $K = 3$ сдвиг вследствие колебательно-вращательного взаимодействия является очень малым возмущением. Нильсен и Деннисон [243] показали, что этот сдвиг пропорционален четвертой степени отношения вращательной энергии к колебательной. Они получили величину расщепления двух вырожденных уровней и, следовательно, величину сдвига частоты наблюдаемых линий, равную

$$\Delta\nu = 3{,}50 \cdot 10^{-4} J(J+1)[J(J+1)-2][J(J+1)-6] \text{ мгц}. \qquad (12.21)$$

Численный коэффициент в (12.21) может быть вычислен из известных для молекулы NH_3 вращательных и колебательных постоянных с точностью до 10%, но для согласия с данными в табл. 47 полученное значение должно быть несколько увеличено (Костейн [600]). Из табл. 47 следует, что выражение (12.21) очень хорошо согласуется с отклонениями, наблюдавшимися для линий с $K = 3$.

В случае ND_3 ядерный спин равен единице и оба K-дублета разрешены. Хотя они еще не наблюдались, однако отклонение каждой компоненты от нормальной частоты было вычислено и приведено в табл. 47.

§ 5. АСИММЕТРИЧНЫЕ ФОРМЫ МОЛЕКУЛЫ АММИАКА

Кроме симметричных форм молекул аммиака NH_3 и ND_3, существуют и имеют инверсионный спектр асимметричные формы молекулы аммиака NH_2D и NHD_2. Однако в этих случаях инверсионный спектр обнаруживает тенденцию «смешиваться» с вращательным. Рассмотрение переходов, разрешенных для NH_3, показывает, как видно из фиг. 17, что вращательные переходы могут происходить только одновременно с инверсионными (колебательными) переходами. Кроме того, поскольку верхнему и нижнему инверсионным уровням соответствуют различные вращательные волновые функции, инверсионный переход может происходить только совместно с вращательным. В случае NH_3 вследствие молекулярной симметрии две различные вращательные волновые функции будут соответствовать одинаковой вращательной энергии. Однако можно показать, что переходы также происходят лишь при одновременном изменении как вращательного, так и инверсионного состояний. Вследствие асимметрии молекул NH_2D и NHD_2 вращательный переход дает вклад в частоту наблюдаемых инверсионных линий (Вейс и Стрендберг [705]).

Если разность энергий, относящихся к вращательному переходу $J'_\tau \leftarrow J_\tau$, мала, то наблюдаются две линии с частотами $\nu_i \pm \nu_{J_\tau J'_\tau}$, где ν_i — инверсионная и $\nu_{J_\tau J'_\tau}$ — вращательная частоты. Если же инверсионная частота много меньше вращательной, то наблюдаемый спектр состоит из двух линий с частотами $\nu_{J_\tau J'_\tau} \pm \nu_i$. В крайнем и вместе с тем весьма распространенном случае, когда инверсионная частота настолько мала, что практически не наблюдается, указанные дублеты сливаются в единую вращательную линию с частотой $\nu_{J_\tau J'_\tau}$. В частично дейтерированном аммиаке наблюдались линии обоих вышеописанных типов; по этим линиям были найдены вращательные постоянные и инверсионные частоты молекулы [705]. Полученные вращательные постоянные находятся в согласии с общепринятыми структурными параметрами NH_3, если учесть центробежные возмущения (Герцберг [145]).

Инверсионные частоты асимметричных форм аммиака нельзя вычислить столь же просто, как в случае NH_3 или ND_3. При колебании, которое инвертирует молекулу аммиака асимметричной формы, атом N будет двигаться уже не строго перпендикулярно плоскости водородов. Однако приближенные вычисления инверсионных частот этих молекул, проделанные в предположении такого же инверсионного движения и потенциального барьера, как и в случае симметричной молекулы, дают хорошее согласие с наблюдаемыми частотами, что можно видеть из табл. 48. Для основных состояний инверсионные частоты согласуются хорошо, в то время как для возбужденных состояний наблюдается заметное расхождение.

Таблица 48

Постоянные инверсионного спектра NH_2D и NHD_2, *мгц* [705]

Изотопические комбинации	NH_2D		NHD_2	
	эксперимент	теория	эксперимент	теория
Инверсионная частота основного состояния	12 182	12 100	5 111	5 160
Постоянная тонкой структуры основного состояния a	23,6		8,1	
То же b	76,7		26	
Инверсионная частота первого возбужденного состояния	592 000	465 000	295 000	204 000

Расчет тонкой структуры, т. е. колебательно-вращательного взаимодействия, сопряжен с неменьшими трудностями, ибо в асимметричных волчках как колебательное, так и вращательное движения довольно сложны. Однако Вейсу и Стрендбергу [705] удалось получить хорошее эмпирическое приближение для тонкой структуры на основе выражения вида

$$\nu = \nu_0 - a\,[J(J+1) - (P_c^2)_{\text{ср}}] + b\,(P_c^2)_{\text{ср.}}, \qquad (12.22)$$

где $(P_c^2)_{\text{ср}}$ — средний квадрат момента количества движения, измеряемый в единицах $h/2\pi$, относительно главной оси, соответствующей наибольшему моменту инерции. Угол между этой осью и осью «симметрии», перпендикулярной к плоскости водородов, составляет всего лишь 10°. Величина $(P_c^2)_{\text{ср}}$ является аналогом величины K^2, входящей в выражение (12.15) для симметричной молекулы аммиака. Наиболее интенсивные высокочастотные переходы у NH_2D и NHD_2 сопровождаются очень малым изменением $(P_c^2)_{\text{ср.}}$ и не изменяют J, что аналогично случаю симметричного

волчка, когда $\Delta K = 0$ и $\Delta J = 0$. Следовательно, можно предполагать, что $(P_c^2)_{\text{ср.}}$ и J имеют одни и те же значения для верхнего и нижнего состояний перехода. Эмпирические значения постоянных a и b, входящих в выражение (12.22), для случаев NH_2D и NHD_2 приведены в табл. 48.

Величина $(P_c^2)_{\text{ср}}$ равна как раз $(\alpha_{zc}^2)_{\text{ср}}\ J(J+1)$, где α_{zc} — косинус угла между полным моментом J и осью молекулы c, соответствующей наибольшему моменту инерции. Значение $(\omega_{zc}^2)_{\text{ср.}}$ можно вычислить способом, описанным в гл. 6 [см., например, формулу (6.16)].

§ 6. ВНУТРЕННЕЕ ЗАТОРМОЖЕННОЕ ВРАЩЕНИЕ В МОЛЕКУЛАХ ТИПА СИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

Распространенным типом заторможенного движения является вращение одной части молекулы относительно другой, которое в случае сильного торможения переходит в крутильные колебания. Примером такого движения является вращение групп CH_3 и CF_3 вокруг оси симметрии в молекуле H_3C-CF_3. Заторможенное внутреннее вращение может иметь место также и в молекулах типа асимметричного волчка, например в молекуле CH_3OH, где группа OH может вращаться относительно группы CH_3.

Рассмотрим в первую очередь молекулы типа симметричного волчка, например, молекулу H_3CCF_3, у которой имеется «внутреннее» заторможенное движение одной половины относительно другой. Спектр этой молекулы будет сравнительно прост в двух предельных случаях: когда группа CH_3 вращается вокруг оси молекулы совершенно свободно и когда группа CH_3 настолько сильно связана с группой CF_3, что вообще не может вращаться относительно нее. Остановимся на этих двух предельных случаях, после чего рассмотрим более сложный промежуточный случай, при котором преобладает туннельный эффект.

Если обе части молекулы прочно связаны между собой, то энергия определяется суммой вращательной энергии симметричного волчка и энергий различных возможных колебаний молекулы. Мы будем учитывать только крутильные колебания. Приведенный момент инерции при вращении группы CH_3 относительно CF_3 равен

$$I_r = \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} = \frac{I_1 I_2}{I}\ .$$

Здесь I_1 — момент инерции группы CH_3 относительно оси молекулы, I_2 — такой же момент инерции группы CF_3, а $I = I_1 + I_2$. Потенциальная энергия имеет три минимума, соответствующие трем эквивалентным, различающимся друг от друга на 120° положениям, которые может занимать группа CH_3 относительно CF_3, причем между каждыми двумя минимумами имеется потенциальный барьер настолько высокий, что проникновение за счет туннельного эффекта из одного минимума в другой пренебрежимо мало. Для одного минимума энергия может быть записана в виде $V = {}^1/_2 k\alpha^2$, где $\alpha = \chi_1 - \chi_2$ является разностью между χ_1 — угловой координатой группы CH_3 и χ_2 — угловой координатой CF_3. Величина k является силовой или скорее крутильной постоянной. Частота крутильных колебаний равна

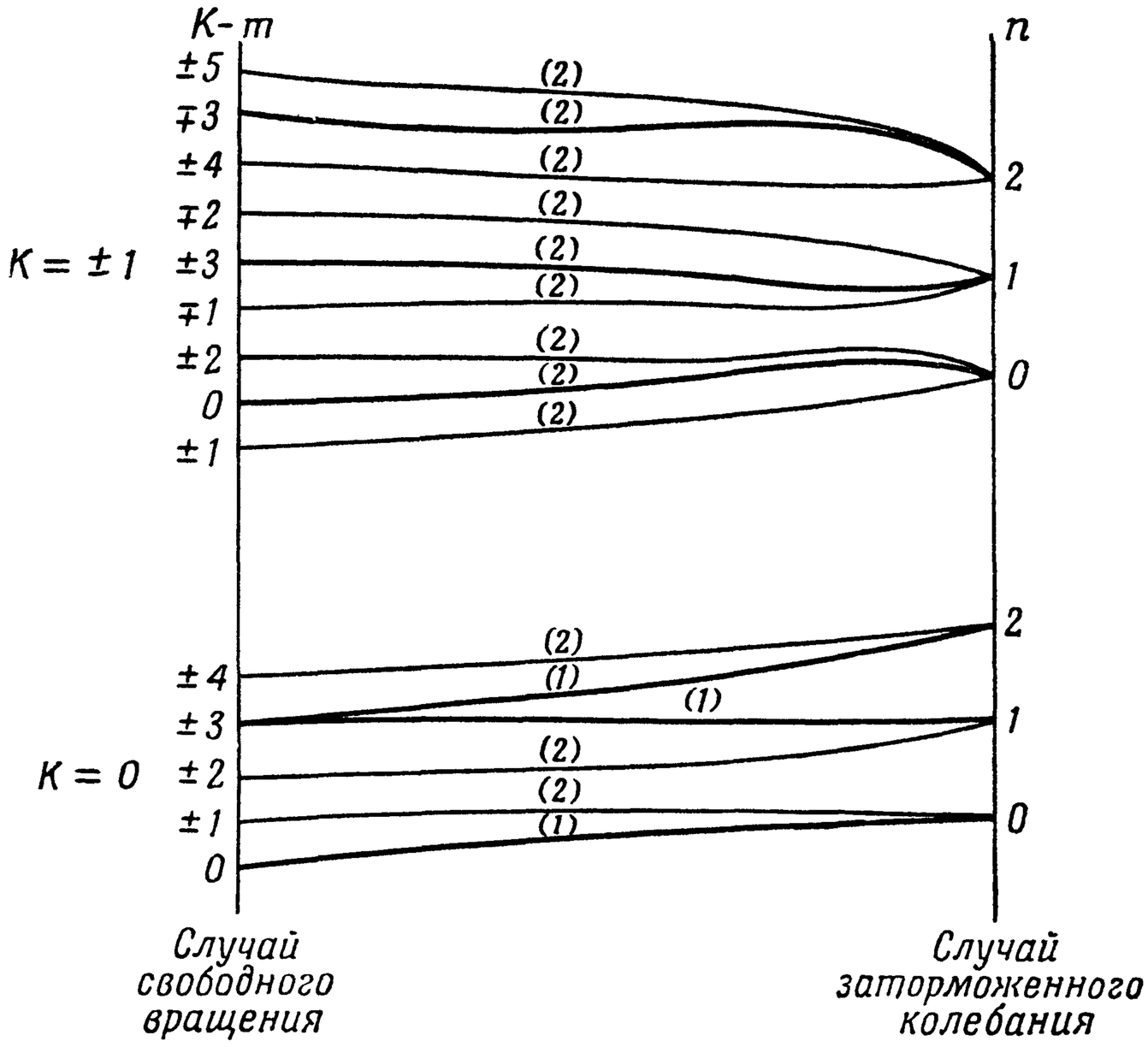
$$\omega = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{kI}{I_1 I_2}}\ ,$$

а энергия крутильного и вращательного движения определяется выражением

$$W = hB[J(J+1) - K^2] + hCK^2 + h\omega\left(v + \frac{1}{2}\right), \qquad (12.23)$$

где B и C — обычные вращательные постоянные ($C = h/8\pi^2 I$), а v — колебательное квантовое число для крутильного движения. Каждый крутильный

колебательный уровень вследствие существования трех взаимно эквивалентных положений, около которых могут происходить колебания, будет трижды вырожден. Во втором предельном случае CH_3 и CF_3 могут свободно вращаться вокруг оси молекулы. Пусть момент количества движения относительно этой оси равен $m_1\hbar$ для группы CH_3 и $m_2\hbar$ для CF_3, так



Ф и г. 73. Связь между уровнями энергии для свободного внутреннего вращения и крутильных колебаний

На кривой потенциальной энергии предполагаются три минимума, как и в молекуле CH_3CF_3 Как видно, наличие барьера промежуточной высоты, соответствующего не слишком сильному, но и не пренебрежимо малому взаимодействию между группами CH_3 и CF_3 приводит к расщеплению некоторых уровней Цифры *1* и *2* показывают число уровней с одинаковой энергией (Колер и Деннисон [110]).

что полный момент относительно оси симметрии равен $(m_1 + m_2)\hbar = K\hbar$. Из обычных квантовомеханических соображений следует, что m_1, m_2 и K являются целыми числами. Энергия вращения равна

$$W = hB[J(J+1) - K^2] + \frac{(m_1\hbar)^2}{2I_1} + \frac{(m_2\hbar)^2}{2I_2}$$

или

$$W = hB[J(J+1) - K^2] + hCK^2 + \frac{I\hbar^2}{2I_1I_2}\left(m_1 - \frac{KI_1}{I}\right)^2. \qquad (12.24)$$

Рассмотрим теперь промежуточный случай, т. е. случай, когда барьер имеет промежуточную величину. На фиг. 73 показана связь между уровнями энергии для двух предельных случаев. Видно, что уровни, которые вырождены в предельных случаях, при промежуточной высоте барьера расщепляются. Величина этого расщепления может быть найдена из решения волнового уравнения, причем это решение в предельных случаях, естественно, приведет к равенствам (12.23) и (12.24).

Кинетическая энергия вращения определяется выражением

$$T = \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_1\dot{\chi}_1^2 + \frac{1}{2}I_2\dot{\chi}_2^2, \qquad (12.25)$$

где I_x и I_y — главные моменты инерции относительно осей, перпендикулярных оси молекулы, а ω_x и ω_y — угловые скорости. Величины I_1 и I_2 —

моменты инерции двух частей молекулы, которые могут вращаться относительно друг друга, причем направление оси вращения принимается за ось z. Углы χ_1 и χ_2 соответствуют вращению этих двух частей молекулы относительно этой оси. Если ввести новые переменные

$$\chi = \frac{I_1\chi_1 + I_2\chi_2}{I}, \quad \alpha = \chi_1 - \chi_2, \tag{12.26}$$

то из (12.25) получим

$$W = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} I \dot{\chi}^2 + \frac{1}{2} \frac{I_1 I_2}{I} \dot{\alpha}^2 + \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos 3\alpha) \tag{12.27а}$$

и

$$H = \frac{1}{2} \frac{P_x^2}{I_x} + \frac{1}{2} \frac{P_y^2}{I_y} + \frac{1}{2} \frac{P_z^2}{I} + \frac{1}{2} \frac{I}{I_1 I_2} p_\alpha^2 + \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos 3\alpha); \tag{12.27б}$$

обозначения, принятые в этих выражениях, были определены выше. Можно заметить, что угол χ соответствует повороту внутри молекулы а $I\dot{\alpha} = I_1\dot{\chi}_1 + I_2\dot{\chi}_2$ является полным моментом количества движения относительно оси симметрии.

Потенциальная энергия крутильных колебаний предполагается равной $V = {}^1/_2 V_0 (1 - \cos 3\alpha)$, что соответствует наличию трех потенциальных минимумов, отделенных друг от друга барьерами высотой V_0. Форма потенциального барьера, конечно, не точно определяется выражением $\cos 3\alpha$, и потенциал должен быть записан в более общем виде — в виде ряда Фурье:

$$V = \sum_p (a_p \cos 3p\alpha + b_p \sin 3p\alpha).$$

Однако уровни энергии молекулы мало зависят от подробностей формы потенциальной кривой. Кроме того, потенциальные кривые, рассчитанные на основании простых предположений о природе сил, вызывающих торможение внутреннего вращения, очень хорошо соответствуют кривой вида $\cos 3\alpha$. Экспериментальные данные, полученные для величины барьера в молекуле CH_3NO_2 и обсуждаемые ниже, показывают, что член разложения Фурье, пропорциональный $\cos 6\alpha$, составляет не более нескольких процентов величины, пропорциональной $\cos 3\alpha$.

Свойства квантовых состояний с внутренним заторможенным вращением. Нетрудно убедиться, что первые три члена в формулах (12.27а) имеют тот же вид, что и выражение (3.2) для энергии вращения жесткого волчка. В рассматриваемом случае $I_x = I_y$, следовательно, волчок симметричен, и поэтому волновая функция, описывающая вращение молекулы в целом и крутильные колебания внутри нее, имеет вид

$$\psi = \frac{1}{2\pi} e^{iK'} e^{iM\varphi} \Theta_{JKM}(\theta)\, \mathfrak{M}(\alpha). \tag{12.28}$$

Здесь θ и φ — обычные углы Эйлера $e^{iK\chi} e^{iM\varphi} \Theta(\theta)$ идентично выражению (3.12а) для волновой функции жесткого симметричного волчка, а $\mathfrak{M}$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{I\hbar^2}{2I_1 I_2} \frac{d^2\mathfrak{M}}{d\alpha^2} + \left[W_\alpha - \frac{V_0}{2} (1 - \cos 3\alpha) \right] \mathfrak{M} = 0. \tag{12.29}$$

Полная энергия равна

$$W = W_R + W_\alpha = hB[J(J+1) - K^2] + hCK^2 + W_\alpha, \tag{12.30}$$

где W_R — энергия вращения молекулы, рассматриваемой как жесткий симметричный волчок, а W_α — энергия крутильных колебаний. Величины

B и C — обычные вращательные постоянные

$$C = \frac{h}{8\pi^2 (I_1 + I_2)} .$$

Таким образом, единственной новой задачей, возникающей при определении W_α, является решение уравнения (12.29), которое по своему виду аналогично уравнению Матье. Свойства функций $\mathfrak{M}(\alpha)$ были рассмотрены Колером и Деннисоном [110], работой которых мы и воспользуемся.

Решения уравнений (12.29), согласно теоремы Флоке (см. Уиттекер и Ватсон [73], а также «Таблицы функций Матье» [694а]) имеют вид

$$\mathfrak{M}(\alpha) = e^{i\sigma\alpha} F(\alpha), \tag{12.31}$$

где $F(\alpha)$ — периодическая функция с периодом $2\pi/3$; она может быть представлена в виде

$$F(\alpha) = \sum_p a_p e^{3ip\alpha}, \tag{12.32}$$

причем p — целое число. Чтобы волновая функция была повсюду конечной, постоянная σ должна быть действительной. Остальные условия, которые налагаются на волновую функцию, состоят в том, что функция не должна изменяться при повороте любой из вращающихся частей молекулы на целое число оборотов, т. е. когда

$$\chi_1 \to \chi_1 + 2\pi n_1 \quad \text{и} \quad \chi_2 \to \chi_2 + 2\pi n_2. \tag{12.33}$$

С помощью этой подстановки из равенств (12.26) и (12.31) получаем

$$e^{iK\chi} e^{iM\varphi} \Theta(\theta)\, e^{i\sigma\alpha} F(\alpha) = e^{iK\chi} e^{iM\varphi} \Theta(\theta)\, e^{i\sigma\alpha} F(\alpha) e^{2\pi i \left[\frac{K(n_1 I_1 + n_2 I_2)}{I} + \sigma(n_1 - n_2)\right]}$$

так что

$$\frac{K(n_1 I_1 + n_2 I_2)}{I} + \sigma(n_1 - n_2) = p, \tag{12.34}$$

где p — целое число.

Уравнение (12.34) может удовлетворяться только если K — целое число (что и следовало ожидать, так как $K\hbar$ является полным моментом количества движения относительно оси симметрии) и если

$$\sigma = s - \frac{KI_1}{I} , \tag{12.35а}$$

где s — также целое число.

Существуют только три типа решений, которые могут быть получены при условии, что s равно 0, 1 или 2, т. е. что

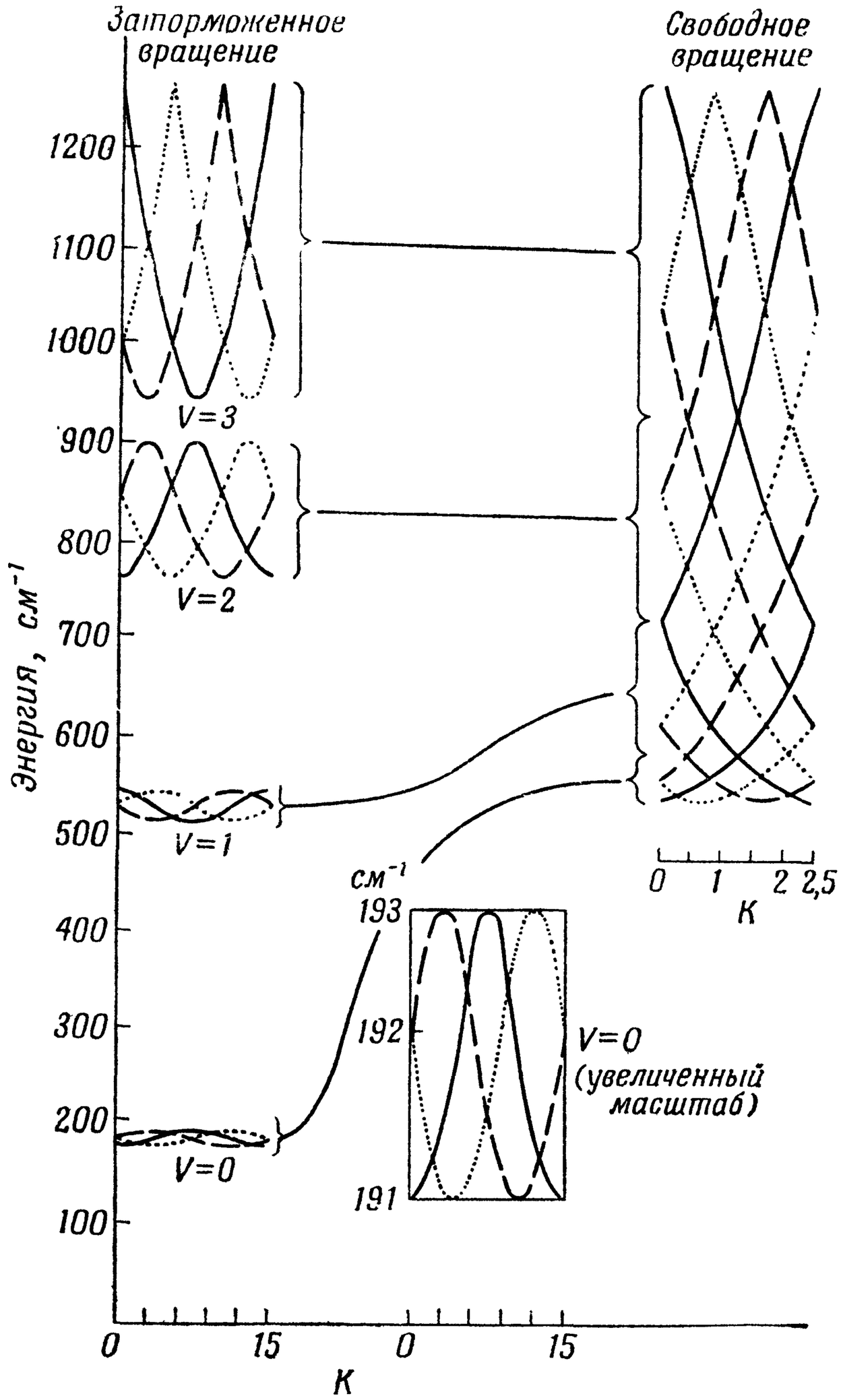
$$\sigma = -\frac{KI_1}{I} , \quad \sigma = 1 - \frac{KI_1}{I}, \quad \sigma = 2 - \frac{KI_1}{I} . \tag{12.35б}$$

Если $\sigma = 3p + s - KI_1/I$, где p — целое число, то экспонента $3p$ может быть представлена как часть функции $F(\alpha)$ в выражении (12.31), и поэтому решение, получающееся при этом, будет эквивалентно решению для случая, когда $\sigma = s - KI_1/I$. (Эти три типа решений в более ранних работах часто обозначались с помощью квантового числа τ, причем $\tau = 1, 2, 3$ относилось к $s = 0, 1, 2$ соответственно.) Решения (12.31) также периодичны по K с периодом $3I/I_1$, ибо если $K = 3I/I_1$, то $\sigma = s - 3$, и решение будет то же самое, что и для $\sigma = s$.

Решение для $\mathfrak{M}(\alpha)$ в явном виде может быть получено, если подставить выражение (12.32) для $F(\alpha)$ в (12.29) и оценить коэффициенты a_p (или найти их из таблиц). При этом получаются также различные возможные значения «внутренней» энергии W_α в зависимости от угла α.

Хотя, вообще говоря, имеется бесконечное число возможных значений энергии W_α, но для потенциальных барьеров, имеющих разумную величину, более низкие значения энергий группируются в тройки, лежащие вблизи значений, соответствующих случаю сильного торможения и колебательным квантовым числам $v = 0$, 1, 2, 3 .... На фиг. 74 показаны уровни энергий, вычисленные для конкретного случая, когда

$$V_0 = 770\ см^{-1}, \quad \frac{Ih}{8\pi^2 I_1 I_2 c} = 24{,}8\ см^{-1}, \quad \frac{I_1}{I} = 0{,}21.$$



Ф и г. 74. Сравнение уровней энергии крутильных колебаний молекулы типа H_3CCF_3 со свободным вращением и с тормозящим потенциалом.

Предполагалось, что величина тормозящего потенциала равна $V_0 = 770\ см^{-1}$, $Ih/8\pi^2 I_1 I_2 c = 24{,}8\ см^{-1}$, а $I_1/I = 0{,}21$ (Колер и Деннисон [110]).

Низшие уровни энергии в сущности являются колебательными уровнями, которые слегка расщеплены на три подуровня. Более высокие уровни (с колебательным квантовым числом $v = 2$ или $v = 3$) хотя еще и различаются по колебательному квантовому числу, однако их энергия уже достаточно велика по сравнению с величиной потенциального барьера, так что они почти совпадают с уровнями, которые соответствуют свободному вращению и которые для сравнения приведены на той же фигуре. Внутренняя энергия свободного вращения равна [из (12.24)]

$$W_x = \frac{I\hbar^2}{2I_1 I_2}\left(m_1 - \frac{KI_1}{I}\right)^2.$$

Для фиксированного значения m_1 и переменного K это выражение определяет параболу, причем минимум энергии получается при $K = Im_1/I_1$. Разные параболы на фиг. 74 соответствуют различным значениям m_1.

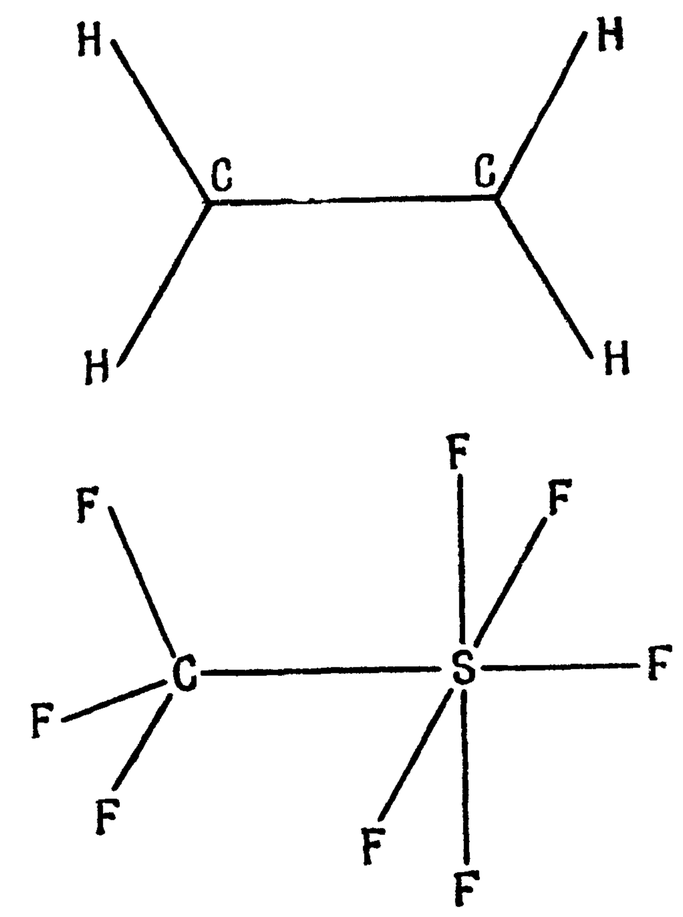
Из фиг. 74 следует также, что частота проникновения через потенциальный барьер быстро уменьшается при уменьшении энергии до значений, меньших высоты потенциального барьера. Группы уровней, соответствующие $v = 1$ и $v = 0$, лежат ниже вершины потенциального барьера, и разность энергий уровней внутри каждой из групп соответствует частоте прохождения через потенциальный барьер. Для $v = 0$ эта частота очень низка, и она, разумеется, будет еще меньшей в случае более высокого потенциального барьера.

Три различных типа уровней с $s = 0$, 1, 2 на фиг. 74 отмечены соответственно сплошной, точечной и штриховой линиями точно так же,

как и соответствующие уровни для свободного вращения. Влияние потенциального барьера сказывается в том, что уровни, соответствующие свободному вращению, разделяются на группы как раз в тех точках, где пересекаются уровни одного типа (см. фиг. 74). Каждый тип уровней периодичен по K с периодом, равным, как это было показано выше, $3I/I_1$, или примерно 14.

Известно много молекул с внутренним заторможенным вращением, имеющих число положений равновесия, отличное от трех. Молекула этилена H_2CCH_2 имеет только два положения равновесия, в то время как молекула F_3CSF_5 имеет двенадцать положений равновесия группы CF_3 относительно четырех атомов фтора, находящихся в группе SF_5 и не лежащих на оси молекулы (фиг. 75). Хотя число уровней, естественно, изменится, однако общая структура уровней энергии для таких молекул будет такая же, как и в рассмотренном случае. Если имеется n положений равновесия, то потенциальная энергия может быть записана в виде

$$V = \frac{V_0}{2}(1 - \cos n\alpha). \qquad (12\ 36)$$



Фиг. 75. Структура молекулы этилена, имеющей два потенциальных минимума, и молекулы CSF_8 с 12 минимумами.

При этом в каждой колебательной группе существует n уровней, которые повторяются при увеличении K на величину своего периода, равную nI/I_1.

Молекула типа истинно симметричного волчка имеет дипольный момент только в направлении оси симметрии. Поэтому сверхвысокочастотное поле не может вызывать изменения момента количества движения относительно оси симметрии ни для какой части симметричной молекулы с заторможенным вращением. Возможны лишь переходы с изменением полного момента количества движения J, и, следовательно, правила отбора имеют вид: $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta K = \Delta m_1 = \Delta v = 0$. Наблюдаемые частоты, таким образом, будут равны $\nu = 2BJ$, и на первый взгляд кажется, что приведенное выше рассмотрение внутренней энергии бесплодно, так как она не обладает спектром. Однако этот вывод неверен, так как полученные значения для уровней энергии являются хорошим приближением для уровней энергии слегка асимметричного волчка с заторможенным внутренним вращением, для которого между этими уровнями могут наблюдаться дипольные переходы. Кроме того, часто внутреннее вращение влияет на вращательную постоянную B.

§ 7. ВЫСОТА ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БАРЬЕРОВ

В простейшем случае, когда внутреннее вращение сильно заторможено и когда уровни энергии совпадают с уровнями гармонического осциллятора, влияние внутреннего вращения на величину B можно выразить через вращательно-колебательную постоянную α и колебательное квантовое число v

$$B = B_e - \alpha\left(v + \frac{1}{2}\right).$$

Влияние крутильных колебаний заключается в «отталкивании» двух взаимодействующих частей молекулы от положения равновесия, что

почти всегда дает положительный знак для α. Очень часто крутильные колебания являются наиболее низкочастотными колебаниями в молекуле, так что линии с $v=1, 2 \ldots$ можно идентифицировать как наиболее сильные группы среди линий, соответствующих возбуждению колебаний во вращательном спектре с положительным значением α. Измерение при одной и той же температуре относительных интенсивностей вращательных линий, соответствующих основному и одному или нескольким возбужденным состояниям, позволяет определить частоту крутильных колебаний ω, так как интенсивности пропорциональны множителю Больцмана $e^{-h\omega/kT}$. Знание частоты крутильных колебаний и приблизительных значений моментов инерции дает возможность определить высоту барьера из приближенного соотношения

$$\omega = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{kI}{I_1 I_2}}, \tag{12.37}$$

где k – крутильная постоянная для положения минимума потенциальной энергии. Если потенциал имеет вид (12.36) и обладает n минимумами, то

$$k = \left(\frac{d^2V}{d\alpha^2}\right)_{\alpha=0} = \frac{n^2 V_0}{2}$$

и из (12.37) следует

$$V_0 = \frac{8\pi^2\omega^2}{n^2}\frac{I_1 I_2}{I}. \tag{12.38}$$

Таблица 49

Высота потенциального барьера и вращательно-колебательная постоянная α для заторможенного внутреннего вращения[1])

Молекула	Высота барьера, $см^{-1}$	Вращательно-колебательная постоянная α, *мгц*	Литература	Молекула	Высота барьера, $см^{-1}$	Вращательно-колебательная постоянная α, *мгц*	Литература
CH_3NO_2	4,20	—	[1121]	CH_3SnH_3	—	10,8	[644]
CF_3SF_5	220	0,05	[772]	CH_3CF_3	1200	—	[660]
CH_3CCl_3	950	—	[145]	CH_3CH_3	960	—	[145]
CH_3SiF_3	410	4,2	[660, 684]	$(CH_3)_2O$	1000	—	[145]
CH_3OH	375	—	[595, 907]	CH_3CHF_2	1200	—	[1111]
CH_3SH	400	—	[1171, 1202]	CH_3NH_2	685	—	[1109]
CH_3SiH_3	558	30	[645]	H_2O_2	113	—	[1088]

1) Приведенные здесь значения высоты барьеров определены методами радиоспектроскопии, за исключением значений, полученных в работе [145].

В табл. 49 приведены для ряда молекул высоты потенциальных барьеров, определенные с помощью измерения интенсивностей и соотношения (12.38), а также величина α.

Для некоторых молекул в таблице приведены также высоты потенциальных барьеров, определенные большей частью из радиоспектроскопических измерений, и некоторые значения величин барьеров, полученные термодинамическими методами. Обычно отношение интенсивностей находится с точностью не более чем $\pm 10\%$, и эта величина определяет порядок ошибки в V_0. Этот метод является одним из лучших методов, используемых для определения высоты потенциального барьера, ибо частоты крутильных колебаний обычно не проявляются заметным образом ни в колебательных ни в комбинационных спектрах (см. Герцберг [145], стр. 496),

а определение высоты потенциального барьера из термодинамических данных обычно затруднительно и сопряжено с большими ошибками (см. [145], стр. 520). Разумеется, в равенстве (12.38) для потенциала предполагается конкретное выражение (12.36). Однако, как было отмечено выше, расчет формы потенциальной кривой при разумных допущениях относительно взаимодействий между частями молекулы дает кривую, очень близкую по форме к (12.36), так что действительная форма кривой, вероятно, мало отличается от (12.36). Кроме того, выражение (12.38) предполагает, что возбужденные колебательные состояния, для которых измеряются относительные интенсивности, находятся достаточно близко от состояния равновесия и что можно использовать приближение гармонического осциллятора. Если это не так, то отношение интенсивностей для последовательных колебательных состояний не будет постоянным, так же как не будет постоянной и величина α. По-видимому, к настоящему времени такие отклонения были обнаружены в одном или двух случаях.

Расщепление каждого отдельного колебательного уровня на три подуровня может оказаться достаточным для того, чтобы вращательно-колебательная постоянная α имела слегка различающиеся значения. Так, например, Лайд и Колс [645] отмечают, что в возбужденных крутильных колебательных состояниях линии, соответствующие переходу $J = 1 \leftarrow 0$, в спектре молекулы CH_3SiH_3 расщеплены на две компоненты, отвечающие слегка отличным значениям вращательно-колебательной постоянной α, и что линии, соответствующие переходу $J = 1 \leftarrow 0$, $K = 1$, расщеплены на три компоненты, как это и следует из фиг. 74 (см. также работу Кивельсона [1071]).

§ 8. ВНУТРЕННЕЕ ЗАТОРМОЖЕННОЕ ВРАЩЕНИЕ В МОЛЕКУЛАХ ТИПА АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

Рассмотрим случай, когда одна из двух частей молекулы с заторможенным внутренним вращением не является симметричным волчком. Пусть заторможенное движение сводится к вращению одной части молекулы, которая является жестким симметричным волчком, относительно своей оси и другой части молекулы, которая представляет собой жесткий асимметричный волчок. Пусть также асимметричный волчок имеет плоскость симметрии, в которой лежит ось симметричного волчка. Такая схематическая модель включает в себя большое число интересных случаев, как, например, молекулы CH_3OH, CH_3NO_2, CH_3NH_2 и CF_3CH_2Cl. Наши рассуждения будут близки рассуждениям Хекта и Деннисона [1]), которые в свою очередь основываются на работе Буркхарда и Деннисона [595].

Кинетическая энергия вращения такой молекулы определяется выражением

$$T = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_1 \dot{\chi}_1^2 + \frac{1}{2} I_2 \dot{\chi}_2^2 - D\omega_y \dot{\chi}_1, \qquad (12.39)$$

где, как и в равенстве (12.25), I_x — главный момент инерции всей молекулы относительно оси, перпендикулярной плоскости симметрии молекулы, и оси внутреннего вращения, которая является осью z, а I_y — момент инерции относительно оси, перпендикулярной x и z. Соответствующие угловые скорости обозначены через ω_x и ω_y. Величины I_1 и I_2 — моменты инерции двух частей молекулы относительно оси вращения, т. е. направления z; χ_1 — угол, определяющий поворот асимметричной части молекулы вокруг ее оси, а χ_2 — соответствующий угол для симметричной части молекулы. Так как I_1 — не обязательно главный момент инерции

[1]) Hecht, Dennison, частное сообщение.

асимметричного волчка, то в выражении (12.39) необходимо учесть член $-\dot{D}\omega_y\chi_1$, где D — смешанный момент инерции, равный

$$D = \sum_i m_i y_i z_i; \tag{12.40}$$

здесь m_i — масса атома, входящего в состав асимметричного волчка, а y_i, z_i — координаты этого атома относительно центра тяжести всей молекулы. Смешанные моменты инерции, включающие координату x, не входят в выражение (12.39), так как плоскость yz является плоскостью симметрии молекулы, и поэтому эти моменты инерции равны нулю.

Введение переменной $\alpha = \chi_1 - \chi_2$, как это было сделано в (12.26), и соответствующий поворот осей преобразуют гамильтониан, соответствующий выражению (12.39), к виду

$$\left.\begin{aligned} H = {} & \left[\frac{1}{4I_x} + \frac{I_y}{4(I_y^2 + D^2)}\right](P_{x'}^2 + P_{y'}^2) + \frac{1}{2}\left[\frac{I_y + I}{I_y I - D^2} - \frac{I_y}{I_y^2 + D^2}\right] P_{z'}^2 + \\ & + \frac{(I_y I - D^2)}{2I_2(I_y I_1 - D^2)} p_\alpha^2 + V(\alpha) + \end{aligned}\right\} \quad \text{(I)}$$

$$\left.\begin{aligned} & + \frac{1}{4}\left(\frac{1}{I_x} - \frac{I_y}{I_y^2 + D^2}\right)\left[\left(P_{x'}^2 - P_{y'}^2\right)\cos 2\left(\frac{I_2}{I}\right)^* \alpha + \right. \\ & \left. + (P_{x'}P_{y'} + P_{y'}P_{x'})\sin 2\left(\frac{I_2}{I}\right)^* \alpha\right] + \\ & + \frac{D}{2(I_y^2 + D^2)}\left|(P_{y'}P_{z'} + P_{z'}P_{y'})\cos\left(\frac{I_2}{I}\right)^* \alpha - \right. \\ & \left. - (P_{x'}P_{z'} + P_{z'}P_{x'})\sin\left(\frac{I_2}{I}\right)^* \alpha\right], \end{aligned}\right\} \quad \text{(II)} \tag{12.41}$$

где $P_{x'}$, $P_{y'}$ и $P_{z'}$ — компоненты оператора полного момента количества движения, p_α — момент, канонически сопряженный с α или $\chi_1 - \chi_2$, $I = I_1 + I_2$, а $(I_2/I)^* = I_2\sqrt{(I_y^2 + D^2)}/(I_y I - D^2)$. Кроме того, предполагается, что потенциал $V(\alpha)$ имеет вид $V(\alpha) = (V_0/2)(1 - \cos n\alpha)$, где n — целое число.

Часть гамильтониана (I) одинакова по своей форме с выражением (12.27б) для полностью симметричного заторможенного волчка и поэтому имеет собственные функции и значения энергий того же самого типа. Только в решении уравнения (12.41) вместо величин, относящихся к случаю симметричного волчка, должны быть подставлены следующие:

$$\frac{I}{I_1 I_2} \to \left(\frac{I}{I_1 I_2}\right)^* = \frac{I_y I - D^2}{I_2(I_1 I_y - D^2)}, \tag{12.42а}$$

$$\frac{I_2}{I} \to \left(\frac{I_2}{I}\right)^* = \frac{I_2\sqrt{I_y^2 + D^2}}{I_y I - D^2} \tag{12.42б}$$

и

$$\frac{I_1}{I} \to \left(\frac{I_1}{I}\right)^* = 1 - \frac{I_2\sqrt{I_y^2 + D^2}}{I_y I - D^2}. \tag{12.42в}$$

Собственные функции гамильтониана (I) равны

$$\psi_{JKM\iota s} = \frac{1}{2\pi} e^{iK\chi'} e^{iM\varphi'} \Theta_{JKM}(\theta')\, e^{i\sigma\alpha} F_{K\upsilon s}(\alpha), \tag{12.43}$$

где χ', φ' и θ' — углы Эйлера для системы координат, соответствующей осям x', y' и z'. Функция $F_{K\upsilon s}(\alpha)$ имеет вид (12.32) и соответствует определенному значению K, определенному крутильно-колебательному квантовому числу υ и определенной величине s. По аналогии с (12.35а) квантовое число s определяется как $\sigma + K(I_1/I)^*$. В общем случае, когда потенциал имеет три минимума, $s = 0, 1, 2$ [ср. с выражением

(12.35б)], значение энергии дается выражением

$$H^{JK\iota s}_{JKvs} = hB[J(J+1)-K^2]+hCK^2+W^{K\iota s}_{\alpha}, \qquad (12.44)$$

где

$$B=\frac{h}{16\pi^2}\left(\frac{1}{I_x}+\frac{I_y}{I_y^2+D^2}\right),$$

$$C=\frac{h}{8\pi^2}\left(\frac{I_y+I}{I_yI-D^2}-\frac{I_y}{I_y^2+D^2}\right),$$

а W^{Kvs}_{α} — крутильная, или внутренняя, энергия для данного состояния, определенного с помощью квантовых чисел K, v и s.

Часть гамильтониана (12.41), обозначенная цифрой II, может рассматриваться как возмущение собственных функций (12.43) для случая симметричного волчка. Часть (II) не имеет матричных элементов, диагональных по J, K, v и s, а недиагональные элементы равны

$$H^{J,\,K\pm1,\,\iota,\,s'}_{JKvs}=\frac{h^2D(2K\pm1)\sqrt{(J\mp K)(J\pm K+1)}}{16\pi^2(I_y^2+D^2)}\times$$

$$\times\int_0^{2\pi}e^{\iota(s'-s\ \ 1)\alpha}F^*_{K\iota s}(\alpha)F_{K-1,\,v,\,s'}(\alpha)\,d\alpha, \qquad (12.45)$$

$$H^{J,\,K\pm2,\,v,\,s'}_{JKvs}=\frac{-h^2}{32\pi^2}\left(\frac{1}{I_x}-\frac{I_y}{I_y^2+D^2}\right)\times$$

$$\times\sqrt{(J+K)(J\mp K-1)(J\pm K-1)(J\pm K+2)}\times$$

$$\times\int_0^{2\pi}e^{\iota(s'-s\mp2)\alpha}F^*_{Kvs}(\alpha)F_{K\pm2,\,v,\,s'}(\alpha)\,d\alpha. \qquad (12.46)$$

Если потенциал имеет три минимума, то $F_{Kvs}(\alpha)$ в (12.32) является суммой членов вида $a_pe^{3\iota p\alpha}$, где p — целое число. Поэтому интеграл в (12.45) отличен от нуля, только когда $s'-s\mp1=3p$, а интеграл в (12.46) не равен нулю, когда $s'-s\mp2=3p$. Вследствие этого для $K\longrightarrow K\pm1$ $s'-s=\pm1$ или $s'-s=\mp2$, а для $K\longrightarrow K\pm2$ $s'-s=\pm2$ или $s'-s=\mp1$ (ср. Буркхард и Деннисон [595]). Эти правила можно также записать в виде $\Delta s=\Delta K\pm3p$, где p — целое число.

В принципе, значения энергии W для всех уровней могут быть вычислены из секулярного уравнения в детерминантной форме:

$$|H^{JK'v's'}_{JKvs}-W\delta^{K'v's'}_{Kvs}|=0, \qquad (12.47)$$

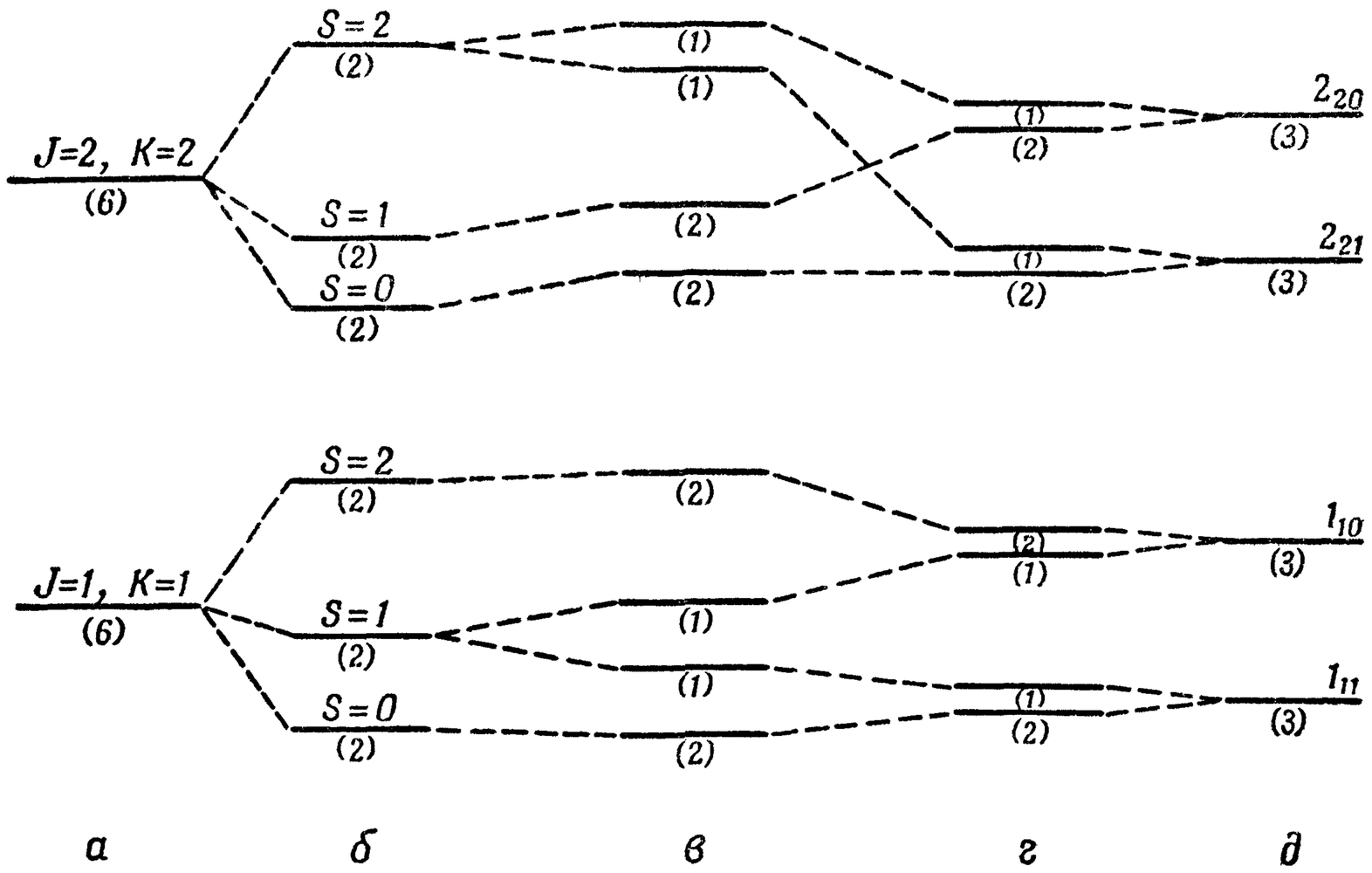
где матричные элементы $H^{JK'v's'}_{JKvs}$ даются формулами (12.44) — (12.46). Величина $\delta^{K'v's'}_{Kvs}$ равна единице при $K'=K$, $v'=v$ и $s'=s$; во всех других случаях она равна нулю. Однако для такого расчета должны быть определены функции F_{Kvs} и вычислены интегралы в выражениях (12.45) и (12.46). Эти вычисления практически невыполнимы, за исключением отдельных случаев, а также тех случаев, когда возможны упрощающие приближения. Однако, прежде чем делать подобного рода приближения, мы обсудим общие свойства решений секулярного уравнения.

Когда тормозящий потенциал имеет три минимума

$$V(\alpha)=\frac{1}{2}V_0(1-\cos3\alpha),$$

уровни, для которых $K=s\pm3p\pm1$, где p — целое число, всегда дважды вырождены. Это вырождение, которое в случае симметричного волчка соответствует вырождению состояний с $\pm K$, не снимается асимметрией

Однако для состояний имеющих $K = s \pm 3p$, асимметрия снимает K-вырождение и расщепляет два уровня на величину, которая увеличивается с ростом асимметрии и быстро падает с увеличением K. На фиг. 76 изображена общая картина расположения этих уровней для различных значений высоты барьера и асимметрии.



Фиг. 76. Поведение уровней энергии заторможенного волчка с тремя потенциальными минимумами и с различной асимметрией и высотой барьера (Иваш и Деннисон [907]).

Числа в скобках под уровнями энергии указывают на кратность вырождения уровней. *а*—жесткий симметричный волчок, очень высокий барьер, *б*—симметричный волчок, барьер промежуточной высоты; *в*—асимметричный волчок, барьер промежуточной высоты, случай небольшой асимметрии; *г*—асимметричный волчок, высокий барьер; *д*—асимметричный волчок, очень высокии барьер.

В предельном случае очень высокого барьера молекула становится жестким асимметричным волчком. Энергия W_a^{Kvs} переходит в обычную энергию крутильных колебаний, соответствующих одиночному потенциальному минимуму, и оба интеграла в матричных элементах (12.45) и (12.46) становятся равными единице.

Барьер является «высоким» или «низким» в зависимости от отношения его высоты V_0 к кинетической энергии, связанной с крутильным моментом, т. е. от отношения

$$V' = \frac{V_0}{\frac{h^2}{2}\left(\frac{I}{I_1 I_2}\right)^*}, \qquad (12.48)$$

где

$$\left(\frac{I}{I_1 I_2}\right)^* = \left(\frac{I_y I - D^2}{I_2 (I_1 I_y - D^2)}\right).$$

Если для данного барьера $V' > 200$, то в низших крутильно-колебательных состояниях молекула может рассматриваться как жесткий волчок. Если $V' \leqslant 100$, то низшие крутильно-колебательные состояния будут заметно расщеплены, и приближение жесткого волчка уже будет не точным. Когда $V' \approx 50$, низшее колебательное состояние расщеплено с интервалом между компонентами в несколько мегагерц, а третье колебательное состояние лежит вблизи вершины барьера. Если $V' < 1$, то барьер настолько низок, что низшее крутильное состояние напоминает свободное вращение.

Случай высокого барьера. Хорошее приближение для значений энергии, когда $V' \geqslant 50$, было дано Хектом и Деннисоном [1]). Они получили следующие выражения для крутильной, или внутренней, энергии

$$W_\alpha^{Kv0} = W^v - \frac{2}{3}\Delta_v \cos\frac{2\pi K}{3}\left(\frac{I_1}{I}\right)^*,$$
$$W_\alpha^{Kv1} = W^v - \frac{2}{3}\Delta_v \cos\frac{2\pi}{3}\left[K\left(\frac{I_1}{I}\right)^* - 1\right], \qquad (12.49)$$
$$W_\alpha^{Kv2} = W^v - \frac{2}{3}\Delta_v \cos\frac{2\pi}{3}\left[K\left(\frac{I_1}{I}\right)^* + 1\right],$$

где

$$W^v = \frac{\hbar^2}{[2(I_1I_2)^*/I]}\left\{3\sqrt{V'}\left(v+\frac{1}{2}\right) - \frac{9}{8}\left[\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1}{4}\right] - \right.$$
$$\left. - \frac{27}{64}\frac{1}{\sqrt{V'}}\left[\left(v+\frac{1}{2}\right)^3 + \frac{3}{4}\left(v+\frac{1}{2}\right)\right] + \ldots \right. \qquad (12.50)$$

Для основного колебательного состояния ($v=0$) Δ_0 равно с точностью до нескольких процентов

$$\Delta_0 = 7{,}05\,(V')^{3/4}\exp(-1{,}379\sqrt{V'}). \qquad (12.51)$$

Эти же авторы получили общее выражение для Δ_v с помощью приближения Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна. В случае высокого барьера матричные элементы (12.45) и (12.46) могут быть численно оценены для основного колебательного состояния, исходя из следующих значений входящих в них интегралов:

$$\int_0^{2\pi} F_{K0s}(\alpha)\, e^{i(s'-s\mp 2)\alpha} F_{K\pm 2,\,0,\,s'}(\alpha)\, d\alpha = 1 - \frac{2}{3\sqrt{V'}}\left[1-\left(\frac{I_1}{I}\right)^*\right]^2 -$$
$$- \frac{4}{9V'}\left\{\frac{9}{8}\left[1-\left(\frac{I_1}{I}\right)^*\right]^2 - \frac{1}{2}\left[1-\left(\frac{I_1}{I}\right)^*\right]^4\right\} + \ldots \qquad (12.52а)$$

$$\int_0^{2\pi} F_{K0s}(\alpha)\, e^{i(s'-s\mp 1)\alpha} F_{K\pm 1,\,0,\,s'}(\alpha)\, d\alpha = 1 - \frac{1}{6\sqrt{V'}}\left[1-\left(\frac{I_1}{I}\right)^*\right]^2 -$$
$$- \frac{1}{9V'}\left\{\frac{9}{8}\left[1-\left(\frac{I_1}{I}\right)^*\right]^2 - \frac{1}{8}\left[1-\left(\frac{I_1}{I}\right)^*\right]^4\right\} + \ldots \qquad (12.52б)$$

Эти интегралы почти не зависят от величины s. В случае высокого барьера Хект и Деннисон дали точные выражения энергии для состояний с $J=1$ и $J=2$.

Случай барьера промежуточной высоты. Если барьер является промежуточным или низким, т. е. если V_0 немного больше $h^2 I_1 I_2/2I$, то приведенные выше формулы и выражения для матричных элементов остаются справедливыми. Однако при практических расчетах уровней энергии может оказаться более выгодным приближение Буркхарда и Деннисона [595]. Они не преобразовывали равенства (12.39) с тем, чтобы избавиться от перекрестных членов $D\omega_y\dot{\chi}_1$, а разделили гамильтониан на две части H_0 и H', где

$$H = H_0 + H' = \frac{(I_x+I_y)I_1 - D^2}{4I_x(I_yI_1 - D^2)}(P_x^2 + P_y^2) + \frac{1}{2(I_1+I_2)}P_z^2 +$$
$$+ \frac{I_1+I_2}{2I_1I_2}p_\alpha^2 + V(\alpha) + H'. \qquad (12.53)$$

В этом выражении H_0 индентично по форме с (12.27б) для полностью симметричного заторможенного волчка с двумя равными момен-

[1]) Hecht, Dennison, частное сообщение.

тами инерции, обозначенными I_B, где

$$I_B = \frac{2I_x(I_yI_1 - D^2)}{(I_x + I_y)I_1 - D^2}. \tag{12.54}$$

Таким образом, в этом случае можно использовать волновые функции, идентичные с функциями (12.28), и, следовательно, вычислить матричные элементы $H = H_0 + H'$ для этих функций. Эти элементы равны

$$H^{JK\imath s}_{JK\upsilon s} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_B}[J(J+1) - K^2] + \frac{h^2K^2}{8\pi^2(I_1+I_2)} -$$

$$- \frac{h^2D^2}{8\pi^2 I_1(I_yI_1 - D^2)} \int_0^{2\pi} e^{-is\alpha} F^*_{K\upsilon s} \frac{d^2}{d\alpha^2}(e^{is\alpha}F_{K\imath s})\,d\alpha, \tag{12.55}$$

$$H^{JK\upsilon' s}_{JK\upsilon s} = -\frac{h^2D^2}{8\pi^2 I_1(I_yI_1 - D^2)} \int_0^{2\pi} e^{-is\alpha} F^*_{K\upsilon s} \frac{d^2}{d\alpha^2}(e^{is\alpha}F_{K\upsilon' s})\,d\alpha, \tag{12.56}$$

$$H^{J,\,K\pm1,\,\upsilon',\,s'}_{JK\upsilon s} = \frac{h^2D\sqrt{(J\mp K)(J\pm K+1)}}{8\pi^2(I_yI_1 - D^2)} \int_0^{2\pi} \left[\pm\frac{e}{i}^{\,i(s\pm1)\alpha} F^*_{K\upsilon s} \frac{d}{d\alpha} \times\right.$$

$$\left. \times (e^{is'\alpha}F_{K\pm1,\,\upsilon',\,s'}) - \frac{e}{2}^{\,i(s'-s\mp1)\alpha} F^*_{K\upsilon s}F_{K\pm1,\,\upsilon',\,s'}\right] d\alpha, \tag{12.57}$$

$$H^{J,\,K\pm2,\,\upsilon',\,s'}_{JK\upsilon s} = h^2 \frac{(I_xI_1 - I_yI_1 + D^2)}{32\pi^2 I_x(I_yI_1 - D^2)} \sqrt{(J\mp K)(J\mp K-1)} \times$$

$$\times \sqrt{(J\pm K+1)(J\pm K+2)} \int_0^{2\pi} e^{i(s'-s\mp2)\alpha} F^*_{JK\upsilon s}F_{J,\,K\pm2,\,\upsilon',\,s'}\,d\alpha. \tag{12.58}$$

Как в выражениях (12.45) и (12.46), эти матричные элементы не равны нулю только при $\Delta S = \Delta K \pm 3p$, где p — целое число. Исходя из этих формул для матричных элементов, с помощью решения секулярного уравнения вида (12.47) могут быть определены уровни энергии.

Предыдущее рассмотрение, которое исключало перекрестный член $D\omega_y\dot{\chi}_1$ и привело к равенству (12.41), помогает исключить матричные элементы для перехода между состояниями с различным колебательным квантовым числом υ. Эти матричные элементы особенно неудобны при наличии высокого барьера, в этом случае их исключение приводит к значительному упрощению.

Случай низкого барьера. Когда барьер очень низок, т. е. когда $V_0 \ll [\hbar^2/2(I/I_1I_2)^*]$, наиболее подходящим приближением является свободное внутреннее вращение. Если положить V_0 равным нулю, то ту часть волновой функции, которая зависит от внутреннего вращения, можно найти, решая уравнение (12.29), которое в этом случае принимает вид

$$\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{I}{I_1I_2}\right)^* \frac{d^2\mathfrak{M}}{d\alpha^2} + W_\alpha\mathfrak{M} = 0.$$

Таким образом,

$$\mathfrak{M}(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\,i[m_1 - K(I_1/I)^*]\alpha} \tag{12.59}$$

и

$$W^{m_1}_\alpha = \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{I}{I_1I_2}\right)^* \left[m_1 - K\left(\frac{I_1}{I}\right)^*\right]^2. \tag{12.60}$$

Как и в (12.35а) для удовлетворения граничных условий m_1 должно быть целым числом. Функция $F_{K\upsilon s}(\alpha)$ равна $(1/\sqrt{2\pi})\,e^{3ip\alpha}$, где $s + 3p = m_1$. Из (12.24) вытекает, что m_1 является как раз моментом количества движения асим-

метричной части молекулы относительно оси z', выраженным в единицах $\hbar$. Так как обе части молекулы подобны друг другу, то величина $m_1 - K(I_1/I)^*$ в (12.59) и (12.60) может быть заменена на $m_2 - K(I_2/I)^*$, причем $m_2\hbar$—момент количества движения симметричной части и $m_1 + m_2 = K$. Квантовые числа v и s' могут быть заменены числами m_1 и m_2. При этом матричные элементы (12.45) и (12.46) становятся равными

$$H^{J,\,K\pm1,\,m_1\mp1}_{JKm_1} = H^{J,\,K\pm1,\,m_2}_{JKm_2} = \frac{h^2 D(2K\pm1)\sqrt{(J\mp K)(J\pm K+1)}}{16\pi^2(I_y^2+D^2)}, \quad (12.61)$$

$$H^{J,\,K\pm2,\,m_1\pm2}_{JKm_1} = H^{J,\,K+2\;\;m_2}_{JKm_2} = \frac{-h^2}{32\pi^2}\left(\frac{1}{I_x} - \frac{I_y}{I_y^2+D^2}\right)\times$$

$$\times\sqrt{(J\mp K)(J\mp K-1)(J+K+1)(J\pm K+2)}. \quad (12.62)$$

Если барьер мал, но не равен нулю, то необходимо учесть небольшое возмущение. Наибольший эффект, который дает это возмущение, приводит к добавлению постоянной $V_0/2$ к W^m_α, а также вызывает расщепление тех пар уровней, которые расположены близко друг к другу и для которых m отличается от n, где n равно числу минимумов на потенциальной кривой. Это расщепление объясняется наличием недиагональных матричных элементов в величине

$$V(\alpha) = \frac{V_0}{2}(1-\cos n\alpha),$$

которые равны

$$V^{J\;\;K\;\;m\pm n}_{JKm} = -\frac{V_0}{4}. \quad (12.63)$$

Матричные элементы вида (12.63) наиболее существенны в том случае, когда два уровня, переходу между которыми они соответствуют, близки к вырождению

Другие случаи. Для различных специальных случаев был получен ряд других возможных приближений. Вильсон, Лин и Лайд [1214] рассмотрели заторможенный асимметричный волчок со смешанным моментом инерции D, равным нулю. Они использовали приближение, несколько отличное от рассмотренного выше, и дали решение, применимое в случае малой асимметрии при наличии высокого и низкого барьеров.

Буркхард [866] рассмотрел наиболее общий случай молекулы, состоящей из двух асимметричных частей и обладающей потенциалом, препятствующим их относительному движению, с тем единственным ограничением, что центр масс одной из этих частей должен лежать на оси заторможенного вращения. Он нашел для этого случая волновое уравнение и соответствующие матричные элементы. Буркхард получил также волновое уравнение и матричные элементы для еще более общего случая заторможенного вращения двух асимметричных частей, причем центры масс этих частей не лежат на оси вращения [1015]. Однако без упрощающих предположений полученные результаты слишком сложны для использования.

§ 9. ПРАВИЛА ОТБОРА

В случае заторможенного волчка для полного момента количества движения справедливо обычное правило отбора $\Delta J = 0, \pm 1$, точно так же, как для проекции J на ось, фиксированную в пространстве, справедливо $\Delta M = 0, \pm 1$. Для переходов в молекуле типа заторможенного волчка, у которой одна из частей является симметричным волчком, может быть установлено еще одно общее правило отбора. При рассмотрении матричных элементов (12.45) и (12.46) было выяснено, что если потенциальная кривая

имеет три минимума, то переходы, которым соответствуют эти матричные элементы, могут происходить только между уровнями, для которых

$$\Delta K = \Delta s \pm 3p,$$

где p — целое число. Согласно этому правилу, состояния можно разбить на три типа, которые могут быть определены следующим образом:

$$K = s \pm 3p, \quad K = s \pm 3p + 1, \quad K = s \pm 3p - 1. \tag{12.64}$$

Если потенциальная кривая имеет n минимумов, то все состояния могут быть подобным же образом разбиты на n групп. Электрические дипольные переходы между состояниями различного типа, определенными согласно (12.64), запрещены, так что правило отбора можно записать в виде $\Delta K = \Delta s \pm 3p$ или в более общей форме

$$\Delta K = \Delta s \pm np, \tag{12.65}$$

где p — целое число, а n — число потенциальных минимумов. Отметим, что если волчок асимметричен, то каждое состояние представляет собой сумму состояний симметричного волчка с различными K, так что K не является полностью определенной величиной. Однако, как это видно из (12.64), данное состояние соответствует величинам $K - s$, отличающимся только на $\pm 3p$, и, следовательно, правило отбора (12.65) сохраняет свой смысл.

Для обычного асимметричного волчка разрешены все переходы, которые удовлетворяют (12.65) и для которых $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta M = 0, \pm 1$. Однако если волчок не сильно асимметричен, то наиболее интенсивные переходы следуют несколько более ограниченным правилам отбора симметричного волчка, которые мы сейчас и рассмотрим.

Таблица 50

Правила отбора для симметричного или почти симметричного волчка с заторможенным вращением[1])

Высота барьера	Очень высокий барьер	Свободное вращение (нулевой барьер)	Промежуточный барьер
Дипольный момент параллелен оси молекулы	$\Delta K = 0$ $\Delta s = 0$ $\Delta v = 0$	$\Delta K = 0$ $\Delta m_1 = \Delta m_2 = 0$	$\Delta K = 0$ $\Delta s = 0$ $\Delta v = 0$
Дипольный момент перпендикулярен оси молекулы	$\Delta K = \pm 1$ $\Delta v = 0, \pm 1$	$\Delta K = \pm 1$ $\Delta m_1 = \pm 1$ $\Delta m_2 = 0$	$\Delta K = \pm 1$ $\Delta K = \Delta s \pm np$ Δv — неопределенно

[1]) Правила $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta M = 0, \pm 1$, применимы ко всем переходам. Величина $m_1\hbar$ равна моменту количества движения относительно оси молекулы той части ее, которая может иметь дипольный момент, перпендикулярный оси.

Электрический дипольный момент полностью симметричного волчка всегда параллелен оси молекулы. Однако так как мы рассматриваем и слегка асимметричные волчки, то будем считать, что дипольный момент имеет как составляющую по оси молекулы, так и составляющую перпендикулярную к ней. Правила отбора различны для этих двух случаев, а направления дипольных моментов и интенсивности переходов в каждом случае пропорциональны квадрату соответствующей компоненты дипольного момента. Правила отбора приведены в табл. 50. Случай очень высокого потенциального барьера с дипольным моментом, направленным параллельно оси, соответствует обычному жесткому симметричному волчку. В случае свободного вращения с дипольным моментом, перпендикулярным оси, изменяется только момент количества движения $m_1\hbar$ относительно оси одной лишь асимметричной части молекулы, так как только эта часть имеет перпендикулярную составляющую дипольного момента.

§ 10. ПРИМЕРЫ ВНУТРЕННЕГО ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ В АСИММЕТРИЧНЫХ ВОЛЧКАХ

Примером молекулы с заторможенным вращением, которая подверглась наиболее полному и детальному изучению, является молекула метилового спирта CH_3OH. Для этой молекулы Колер и Деннисон [110] применили приближение симметричного волчка. Однако до появления радиоспектроскопии, позволившей измерить спектр CH_3OH с высокой степенью разрешения, в подобных исследованиях нельзя было достичь больших успехов. Буркхард и Деннисон [595] впервые детально исследовали заторможенное вращение молекулы CH_3OH и дали количественную интерпретацию весьма богатого спектра, ранее измеренного Юзом, Гудом и Колсом [629] и др. Этими авторами были определены структура молекулы CH_3OH, величины компонент дипольного момента, перпендикулярного и параллельного оси CH_3, а также высота потенциального барьера, приведенная в табл. 49. Аналогичное, но еще более полное изучение молекулы CH_3OH было предпринято Ивашем и Деннисоном [907].

Наиболее интересными линиями в спектре молекулы CH_3OH является серия интенсивных линий, начинающаяся с 25 000 *мгц* и продолжающаяся до 31 000 *мгц*, а затем возвращающаяся опять к более низким частотам. Было найдено 30 линий этой серии. Исследование штарковского расщепления этих линий показало, что они относятся к переходам с $\Delta J = 0$ и что для первой линии $J = 2$, а другие линии соответствуют последовательно увеличивающимся J. Частоты первых 12 линий этой серии (для обычной изотопической комбинации CH_3OH) довольно точно описываются следующим выражением [595]:

$$\nu = 24948{,}13 - 2{,}9656\,J(J+1) + 0{,}11258\,J^2(J+1)^2 - 0{,}4094\cdot 10^{-4}\,J^3(J+1)^3 - 0{,}3168\cdot 10^{-6}\,J^4(J+1)^4 \ \textit{мгц}. \qquad (12.66)$$

Буркхард и Деннисон [595] показали, что единственным удовлетворительным толкованием этой серии, находящимся в согласии с разумными параметрами для молекулы CH_3OH, является предположение, что эти линии соответствуют переходам вида $v = 0$, $\Delta J = 0$, $K = 2 \leftarrow 1$, $s = 0 \leftarrow 2$. Увеличение вращательной энергии, обусловленное переходом $K = 2 \leftarrow 1$, равно ~ 10 *см*$^{-1}$, и почти компенсируется уменьшением внутренней энергии порядка 9 *см*$^{-1}$, обусловленным переходом $s = 0 \leftarrow 2$. Разность между этими двумя величинами зависит до некоторой степени от J, что и дает серию линий для различных значений J. Наинизшая величина для J в этой серии равна, естественно, максимальному значению K, которое равно 2. Это находится в согласии с результатами измерений штарковского расщепления.

Величина $V' = [V_0/(\hbar^2 I/2I_1I_2)]$ для CH_3OH равна ~ 13,так что барьер имеет промежуточную высоту; приближения для высокого и низкого барьеров, рассмотренные выше, неприменимы. Тем не менее Буркхард и Деннисон [595] нашли приближенные выражения для крутильной энергии.

Молекула CH_3NO_2 представляет собой интересный пример низкого барьера, изученный Танненбаумом, Джонсоном, Майерсом и Гуинном [1121]. Эта молекула имеет потенциал с 6 минимумами и высотой 4,2 *см*$^{-1}$. Величина $\hbar^2 I/2I_1I_2$ равна $\sim 5{,}8$ *см*$^{-1}$, так что $V' = 0{,}72$, и поэтому пригодний приближение для низкого барьера. В табл. 51 приведены экспериментальня наблюдавшиеся компоненты линии, соответствующей переходу $J = 2 \leftarrow 1$ этоо молекулы, а также частоты, рассчитанные как для нулевого барьера, так и дло барьера высотой $V_0 = 4{,}20$ *см* ^{1}. Поскольку NO_2 не имеет дипольного момента, перпендикулярного оси молекулы, то крутильная энергия не сказывается непосредственно на частотах перехода и приближение свободного враще-

Таблица 51

Характеристики перехода $J=2\leftarrow1$ молекулы CH_3NO_2 с внутренним вращением и с низким потенциальным барьером[1])

K	m_1		Рассчитанные частоты *мггц*		Измеренные частоты, *мггц*
			$V_0=0$	$V_0=4\ 20\ см^{-1}$	
0	0	0	30 010,7	30 011,5	30 035,6
+1	±2	∓1	32 033,4	32 034,1	32 034,1
±1	0	±1	33 642,5	33 643,5	33 643,5
0	∓2	±2	32 959,8	32 959,8	32 959,2
±1	∓2	±3	33 174,4	33 474,6	33 476,5
∓1	±2	∓3	33 174,4	31 676,2	31 677,3
±1	±4	+3	32 491,6	32 191,4	32 189,7
∓1	∓4	±3	32 491,6	33 989,8	33 988,5
0	∓4	±4	32 856,6	32 856,6	32 859,5

1) Частоты рассчитаны исходя из данных $B+C=16419,3-0,32\,m_2^2$ *мггц*, $B-C=4666,0$ *мггц*, $h/8\pi^2I_1=13277,5$ *мггц* и $h/8\pi^2I_2=160000$ *мггц* (Танненбаум, Джонсон Майерс и Гуинн [1121])

ния будет достаточно точным. Однако наличие потенциального барьера сильно изменяет уровни энергии с $m_2=\pm3=\pm n/2$, эти уровни расщепляются благодаря взаимодействию типа (12.63).

В молекуле CH_3NO_2 нулевой спин и статистика Бозе—Эйнштейна для ядра O^{16} требуют, чтобы были разрешены только уровни с четными m_1. Так, если два ядра кислорода в группе NO_2 переменить местами, то это будет эквивалентно повороту вокруг оси на 180° и, следовательно, волновая функция изменится на множитель $e^{im_1\pi}$. Поскольку спин ядра O^{16} равен нулю и могут быть образованы симметрично-спиновые волновые функции, то пространственная часть волновой функции также должна быть симметрична. Это требует, чтобы $e^{im_1\pi}=1$, т. е. чтобы m_1 было четным целым числом.

Величина V_0 дает некоторые интересные качественные данные относительно природы барьера в молекулах с тремя потенциальными минимумами. Рассмотрим воображаемую молекулу CH_3NO, которая имела бы три потенциальных минимума и потенциал общего вида

$$V=\sum_p V_p\cos 3p\alpha. \tag{12.67}$$

Вероятно, что высота барьера была бы примерно такая же, как и найденная для большинства молекул с этой геометрией, т е. V_1 равнялось бы нескольким сотням обратных сантиметров. Если к молекуле CH_3NO добавить второй атом кислорода, повернутый на 180° относительно первого (и дающий молекулу CH_3NO_2), то потенциал будет иметь вид

$$V=\sum_p V_p[\cos 3p\alpha+\cos 3p(\alpha+\pi)]=\sum_p 2V_{2p}\cos 6p\alpha. \tag{12.68}$$

Так как экспериментально установлено, что $2V_2=4,2\ см^{-1}$, то можно с уверенностью считать, что V_2/V_1 равно только нескольким процентам. Поэтому высшие члены в (12.67), по-видимому, несущественны. Однако с этой точки зрения непонятно, почему потенциал в молекуле CF_3SF_5, имеющий 12 минимумов, весьма велик (см. табл. 49).

Глава 13

ФОРМА И ШИРИНА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Изолированная от внешних воздействий стационарная молекулярная система могла бы иметь строго определенные и фиксированные энергетические уровни. Но в действительности неизбежны различного типа взаимодействия, которые изменяют энергетические уровни, обусловливая тем самым ширину спектральных линий и изменения в средних или центральных частотах. Необходимо рассмотреть следующие источники уширения спектральной линии:

1. Естественная ширина линии.
2. Эффект Допплера.
3. Уширение вследствие давления, т. е. уширение вследствие возмущений, обусловленных взаимодействием между молекулами.
4. Уширение вследствие насыщения.
5. Уширение, обусловленное столкновениями молекул со стенками сосуда, в котором содержится газ.

§ 1. ЕСТЕСТВЕННАЯ ШИРИНА ЛИНИИ

Естественная ширина линии с классической точки зрения может быть объяснена как затухание излучения, а квантовомеханически — как возмущение молекулы нулевыми колебаниями электромагнитного поля, всегда существующего в свободном пространстве. Нулевое электромагнитное поле приводит к следующей величине полуширины линии поглощения, измеренной на полуспаде интенсивности, для перехода с частотой ν из возбужденного состояния в основное:

$$\Delta\nu = \frac{32\pi^3\nu^3}{3hc^3}\,|\mu|^2 \ \textit{гц}, \tag{13.1}$$

где μ — квантовомеханический матричный элемент дипольного момента, обычно по порядку величины равный 1 *дебаю*, т. е. 10^{-18} CGSE. Из равенства (13.1) следует, что для излучения с длиной волны 1 *см* $\Delta\nu$ равно $\sim 10^{-7}$ *гц*. При работе на радиочастотах при обычных температурах тепловые колебания соответствуют полям более сильным, чем нулевые, поэтому более вероятно, что на каждый тип колебания приходится энергия, равная kT, а не $^1/_2\,h\nu$. Это увеличивает значение $\Delta\nu$ в $2kT/h\nu$ раз. Для комнатной температуры это отношение равно ~ 400, и «естественная» ширина линии достигает величины $4\cdot 10^{-5}$ *гц*. Однако этим уширением по сравнению с уширением от других источников можно пренебречь.

Естественная ширина линии часто рассматривается как постоянный эффект возмущения системы электромагнитными полями, которые равномерно распределены в пространстве. Но в радиодиапазоне нулевые электромагнитные поля не могут иметь равномерного распределения, ибо размеры

резонаторов и других элементов цепей часто сравнимы с длиной волны. Например, в объемном резонаторе с идеально отражающими стенками могут возбуждаться колебания лишь с определенными резонансными частотами, которым соответствуют определенные же длины волн, так что некоторые сверхвысокочастотные переходы не будут возбуждаться. В этом случае на этих частотах не будет «спонтанного» излучения и естественная ширина линии будет равна нулю. По той же причине с помощью резонансных цепей естественная ширина линии может быть увеличена за счет роста локальной напряженности нулевых электромагнитных колебаний.

В радиоспектроскопии радиационное уширение приобретает существенное значение в том случае, когда переходы происходят между возбужденными электронными уровнями. Ширина линии в этом случае большая, так как она пропорциональна ν_0^3, здесь ν_0 — частота перехода в основное электронное состояние. Например, естественная ширина линии, соответствующей переходу из $2p^2P_{3/2}$-состояния водорода, рассмотренного в связи с экспериментом Лэмба и Резерфорда в гл. 5, равна 50 *мгц*.

§ 2. ЭФФЕКТ ДОППЛЕРА

Эффект Допплера наблюдается в том случае, если молекула движется параллельно направлению распространения излучения, поглощая энергию этого излучения; этот эффект приводит к сдвигу частоты поглощения, равному $\pm \nu(v/v_p)$, где ν — резонансная частота без учета допплеровского сдвига, v — скорость движения молекулы, а v_p — фазовая скорость распространения излучения. При некоторых условиях v_p может быть больше c (например, при распространении в волноводе с размерами, близкими к критическим), но обычно $v_p \approx c$ и сдвиг частоты пропорционален просто v/c. Вероятность того, что молекула в газе при температуре T имеет в данном направлении скорость v, пропорциональна $e^{-mv^2/2kT}$, где m — масса молекулы. Поэтому интенсивность линии как функция расстройки ε от резонансной частоты равна $e^{-(mc^2/2kT)(\varepsilon/\nu)^2}$. Следовательно, линия симметрична и ее полуширина равна

$$\Delta\nu = \frac{\nu}{c}\sqrt{\frac{2kT}{m}\ln 2} = \frac{\nu}{c}\sqrt{2kN_0 \ln 2}\sqrt{\frac{T}{M}} = 3{,}581\cdot 10^{-7}\sqrt{\frac{T}{M}}\,\nu, \qquad (13.2)$$

где M — молекулярный вес, N_0 — число Авогадро. Для молекулы аммиака при комнатной температуре $\Delta\nu/\nu = 1{,}5\cdot 10^{-6}$. В некоторой степени эффект Допплера можно уменьшить, если использовать более тяжелые молекулы и более низкие температуры, но едва ли можно ожидать уменьшения ширины линии более чем в 2 раза, так как при низких температурах давление паров ($\sim 10^{-2}$ *мм рт. ст.*) бывает недостаточно для того, чтобы обнаруживалось поглощение. Сильное уменьшение допплеровского уширения достигнуто в некоторых оптических спектроскопических экспериментах путем наблюдения атомного пучка под прямым углом к направлению его распространения (Толанский [258]). Нельзя сказать, что этот метод широко используется в радиоспектроскопии, однако он был применен в некоторых типах радиоспектроскопов (Джонсон и Стрендберг [766], Гордон, Цайгер и Таунс [1040], Стрендберг и Дрейсер [1115]). Ньюэлл и Дик [664] разработали метод селективного поглощения молекулами, скорости которых не выходят за пределы определенного узкого интервала, добиваясь таким образом уменьшения допплеровского уширения линии в 10 и более раз. Хотя при этом уменьшается чувствительность, однако этот метод может оказаться плодотворным для разрешения очень близко расположенных линий сверхвысокочастотных спектров.

§ 3. УШИРЕНИЕ ВСЛЕДСТВИЕ ДАВЛЕНИЯ

Наиболее важным источником уширения спектральной линии во многих экспериментах на сверхвысоких частотах является уширение вследствие давления. Это наиболее интересный случай, так как его исследование может дать сведения о характере межмолекулярных столкновений, а следовательно, и о молекулярных силовых полях. Уширение вследствие давления обусловлено столкновениями молекул между собой. Спектральное распределение молекулярных колебаний с конечным временем жизни впервые было рассмотрено Лорентцом [2]. Для осциллятора, амплитуда которого затухает экспоненциально со временем ($a = a_0 e^{-t/\tau}$), распределение излучения описывается хорошо известной кривой резонансного типа с полушириной по частоте, равной $1/2\pi\tau$. Точно такой же результат получен для группы осцилляторов, каждый из которых колеблется с постоянной амплитудой, но потом внезапно по истечении времени t прекращает излучать; число колеблющихся осцилляторов характеризуется выражением $n_t = n_0 e^{-t/\tau}$. Теория предполагает, что после столкновения, при котором осциллятор останавливается, он начинает колебаться с фазой, никак не связанной со значением фазы до столкновения. Это означает, что столкновения предполагаются «сильными». В применении к случаю вращающихся молекул это эквивалентно предположению о том, что ориентации молекул после столкновения совершенно случайны.

Достаточно полное качественное описание уширения вследствие давления в сверхвысокочастотной и радиочастотной областях спектра можно получить, исходя из простого предположения о том, что столкновения очень кратковременны, но так сильны, что поведение молекулы после столкновения никак не связано с ее поведением до столкновения. Сначала воспользуемся следствиями, вытекающими из предположения о таком типе столкновений, для того чтобы получить общее описание уширения вследствие давления, а затем вернемся назад, чтобы более подробно рассмотреть явления, происходящие во время столкновения, и установить связь между уширением вследствие давления и молекулярными силами.

Дебай (см. [17], гл. 5) рассмотрел случай фиксированного диполя, не обладающего ни вращательной, ни поступательной энергиями. Он предполагал, что после каждого столкновения диполь ориентирован по отношению к электрическому полю, существующему в данный момент, не произвольно, а в соответствии с больцмановским распределением $\exp(-\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{\mu}/kT)$, где $\mathbf{E}$ — напряженность упомянутого электрического поля, $\boldsymbol{\mu}$ — дипольный момент, а k и T — соответственно постоянная Больцмана и абсолютная температура. Если частота изменения поля значительно больше частоты столкновений, то к моменту следующего столкновения диполь не имеет определенной ориентации. В течение следующего столкновения, однако, диполь вновь ориентируется по отношению к существующему полю и вновь поглотит некоторое небольшое количество энергии из поля в течение процесса ориентации. Такой процесс повторяется много раз и тем самым осуществляется поглощение энергии, хотя не существует характерного резонансного пика. Дебай получил теоретическое выражение для этого типа поглощения на единицу длины (ср. Ван-Флек и Вайскопф [154])

$$\gamma = \frac{\omega}{c}\,\frac{4\pi N\mu^2}{3kT}\,\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \tag{13.3}$$

где ω — круговая частота ($2\pi\nu$) поля, τ — время между столкновениями, N — число молекул в 1 $см^3$, μ — дипольный момент молекулы, c — скорость света, k — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура.

Форма линии по Ван-Флеку и Вайскопфу. Ван-Флек и Вайскопф [154] объединили теории Дебая и Лорентца (см. также Фрёлих [171], где дан другой вывод). Предположим, что молекула испытывает сильное столкновение; фаза колебаний молекулы после такого столкновения будет слабо зависеть от ее фазы до столкновения. В этом случае термодинамическое равновесие между молекулой и существующим электрическим полем должно наступать тотчас после каждого столкновения, подобно предполагаемому равновесному распределению в ориентации фиксированного диполя, о котором упоминалось выше. Используя это предположение, а не предположение Лорентца о том, что фаза после столкновения случайна, можно получить выражение, подобное формуле Лорентца, которое согласуется со случаем Дебая.

Так как вращение молекулы всегда можно разложить на два взаимно перпендикулярных колебания, то достаточно рассмотреть лишь линейный осциллятор. Чтобы определить с классической точки зрения поглощение и диэлектрическую постоянную, связанную с колебаниями заряда, необходимо решить уравнение движения осциллятора в поле при определенных краевых условиях. Это уравнение имеет вид

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = \frac{eE}{m} \cos \omega t, \tag{13.4}$$

где ω_0 — собственная круговая частота молекулы ($\omega_0 = 2\pi\nu_0$), ω — круговая частота колебаний поля E. Прежде чем решить уравнение (13.4), покажем, как можно получить величины поглощения и диэлектрической постоянной из решения этого уравнения. Диэлектрическая постоянная определяется, как обычно, т. е.

$$K = \frac{D}{E} = 1 + 4\pi \frac{P}{E}. \tag{13.5}$$

Здесь P — поляризация на единицу объема. После усреднения по всем молекулам x будет иметь следующий вид:

$$\bar{x} = aE \cos \omega t + bE \sin \omega t. \tag{13.6}$$

Действительная часть выражения для поляризации равна $P = na\,Ee \cos \omega t$, так что

$$K = 1 + 4\pi nae, \tag{13.6а}$$

где n — число осцилляторов в единице объема.

Чтобы определить поглощение энергии на единицу длины, рассмотрим кубик (единицу объема), перпендикулярно одной из граней которого падает излучение. Излучение, поглощаемое за время T, будет равно

$$n \int_0^T e\dot{\bar{x}} E \cos \omega t \, dt.$$

Полная энергия излучения, втекающая в куб, равна $c\,(E^2/8\pi)\,T$, где c — скорость света, так что удельное поглощение на единицу длины, или коэффициент поглощения, равно

$$\frac{neE \int_0^T \dot{\bar{x}} \cos \omega t \, dt}{c\,(E^2/8\pi)T}.$$

Принимая во внимание вид функции $\bar{x}$ и выполняя интегрирование по значительному периоду времени, получаем для коэффициента поглощения следующее выражение:

$$\gamma = \frac{4\pi neb\omega}{c}. \tag{13.7}$$

Вернемся к решению уравнения движения осциллятора. Для облегчения решения будем пользоваться в уравнении движения комплексной величиной $e^{i\omega t}$ вместо $\cos\omega t$, так что x будет действительной частью решения, которое имеет вид

$$\frac{eEe^{i\omega t}}{m(\omega_0^2-\omega^2)}+c_1e^{i\omega_0 t}+c_2e^{-i\omega_0 t}, \tag{13.8}$$

где c_1 и c_2 зависят от начальных значений x и $\dot{x}$. Средние начальные значения x и $\dot{x}$ можно определить из выражения

$$H=\frac{m}{2}(\dot{x})^2+\frac{m}{2}(\omega_0 x)^2-ex\,E\cos\omega t, \tag{13.9}$$

так что

$$\bar{x}_0=\frac{\int xe^{-H/kT}\,dx\,d\dot{x}}{\int e^{-H/kT}\,dx\,d\dot{x}}=\frac{Ee\cos\omega t}{m\omega_0^2} \tag{13.10}$$

и аналогично

$$\bar{\dot{x}}_0=\dot{\bar{x}}_0=0. \tag{13.11}$$

В течение рассматриваемого интервала времени t постоянные c_1 и c_2 будут функциями t_1 — момента, когда произошло последнее столкновение молекулы. Необходимо выполнить усреднение по всем значениям t_1. Распределение столкновений по времени можно написать в соответствии с кинетической теорией:

$$n(t_1)=\frac{1}{\tau}e^{-(t-t_1)/\tau}dt. \tag{13.12}$$

Здесь τ — время между столкновениями, а $n(t_1)$ — вероятность того, что молекула, претерпевшая столкновение в момент t_1, вновь столкнется в момент t. Наше выражение для x следует усреднить в соответствии с этим распределением. После усреднения получим следующие выражения для a и b:

$$a=\frac{e}{m(\omega_0^2-\omega^2)}\left\{1-\frac{\omega}{2\omega_0^2\tau^2}\left[\frac{\omega_0+\omega}{(1/\tau)^2+(\omega_0-\omega)^2}+\frac{\omega-\omega_0}{(1/\tau)^2+(\omega_0+\omega)^2}\right]\right\} \tag{13.13}$$

и

$$b=\frac{e\omega}{2m\omega_0^2\tau}\left\{\frac{1}{(1/\tau)^2+(\omega_0-\omega)^2}+\frac{1}{(1/\tau)^2+(\omega_0+\omega)^2}\right\}. \tag{13.14}$$

Соответственно из формулы (13.6а) вытекает, что диэлектрическая постоянная равна

$$K=1+\frac{ne^2}{\pi m(\nu_0^2-\nu^2)}\left\{1-\frac{\nu}{2\nu_0^2(2\pi\tau)^2}\left[\frac{\nu_0+\nu}{(1/2\pi\tau)^2+(\nu_0-\nu)^2}+\frac{\nu-\nu_0}{(1/2\pi\tau)^2+(\nu_0+\nu)^2}\right]\right\}, \tag{13.15}$$

а из (13.7) следует, что коэффициент поглощения определяется выражением

$$\gamma=\frac{ne^2\nu^2}{mc\nu_0^2}\left[\frac{1/2\pi\tau}{(\nu-\nu_0)^2+(1/2\pi\tau)^2}+\frac{1/2\pi\tau}{(\nu+\nu_0)^2+(1/2\pi\tau)^2}\right]\ см^{-1}. \tag{13.16}$$

Это полные выражения для классического осциллятора. При квантовомеханическом анализе они несколько модифицируются. Известно, что e^2/m в классическом выражении эквивалентно $(8\pi^2/3h)\,|\mu_{ij}|^2\,\nu_0$ в соответствующем квантовомеханическом выражении. В этом можно убедиться, если сравнить равенство (5.19) на стр. 52 с равенством (17.19) на стр. 211 книги Гайтлера

«Квантовая теория излучения» [1055]. В приведенном выше выражении μ_{ij} — матричный элемент дипольного момента, или дипольный момент для перехода из состояния i в состояние j. Эта подстановка дает возможность перейти к соответствующему квантовомеханическому выражению. Следует иметь в виду, что $|\mu_{ij}|^2$ — средний квадрат матричного элемента для перехода из нижнего состояния i в верхнее состояние j. Он определяется, как и в формуле (1.76), выражением

$$|\mu_{ij}|^2 = \sum_{M'} (|\mu_x(J, M, J', M')|^2 + |\mu_y(J, M, J', M')|^2 + |\mu_z(J, M, J', M')|^2).$$

До сих пор предполагалось, что осцилляторы могут лишь поглощать энергию, а излучение отсутствует. Квантовомеханическое рассмотрение показывает, что осцилляторы должны находиться как в верхнем состоянии, участвующем в переходе, так и в нижнем. Можно показать, что электромагнитное поле приводит к излучению, когда молекула находится в верхнем состоянии, с такой же вероятностью, что и к поглощению, когда она находится в нижнем состоянии. Чистое поглощение пропорционально, таким образом, разности числа осцилляторов в верхнем и нижнем состояниях, которая равна

$$\Delta n = (1 - e^{-h\nu_0/kT})\, n, \tag{13.17}$$

где n — число молекул, находящихся в нижнем состоянии, на единицу объема. В радиочастотном диапазоне $h\nu_0 \ll kT$, так что соотношение (13.17) хорошо апроксимируется выражением

$$\Delta n = \frac{h\nu_0}{kT}\, n. \tag{13.18}$$

Следует иметь в виду, что, кроме этих двух состояний, может существовать множество других молекулярных состояний. Если считать, что в нижнем из двух интересующих нас состояний находится f-я часть всех молекул, то n в обоих приводившихся выше равенствах можно заменить на Nf, где N — полное число молекул в единице объема. Приняв это во внимание, получим окончательное выражение

$$\gamma = \frac{8\pi^2 Nf}{3ckT} |\mu_{ij}|^2 \nu^2 \left[\frac{1/2\pi\tau}{(\nu-\nu_0)^2 + (1/2\pi\tau)^2} + \frac{1/2\pi\tau}{(\nu+\nu_0)^2 + (1/2\pi\tau)^2} \right] \text{см}^{-1}. \tag{13.19}$$

Можно показать, что при ν_0, равным 0, это выражение эквивалентно дебаевскому и γ имеет вид

$$\gamma = \frac{8\pi N f \mu^2}{3ckT} \frac{\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau^2} \text{ см}^{-1}. \tag{13.20}$$

В этом случае $f = {}^1/_2$ и

$$\gamma = \frac{4\pi N \mu^2}{3ckT} \frac{\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau^2} \text{ см}^{-1}, \tag{13.21}$$

что совпадает с выражением (13.3), выведенным непосредственно из теории Дебая.

При низких давлениях (т. е. когда $1/2\pi\tau \ll \nu_0$) первый член в равенстве (13.19) превалирует над остальными. При этом интенсивность в центре линии пропорциональна $N\tau$, где N — число молекул в единице объема, и τ — время между столкновениями молекул. Однако время между столкновениями обратно пропорционально давлению, поэтому $N\tau$ не зависит от давления. Это означает, что величина максимума линии поглощения не зависит от давления в широкой области давлений. Ширина же линии пропорциональна $1/2\pi\tau$, а следовательно, пропорциональна давлению.

В гл. 1 было дано без доказательства выражение для γ [см. (1.49)], совпадающее с (13.19), если в последнем пренебречь вторым членом. Это наиболее широко применяемое выражение, так как оно хорошо описывает величину интенсивности и ширину линий как при низких, так и при

промежуточных давлениях. Карплус и Швингер [318] дали квантовомеханический вывод формулы Ван-Флека и Вайскопфа для формы и интенсивности спектральной линии в сверхвысокочастотном диапазоне. Они исходили из тех же предположений, считая, например, что столкновения так сильны, что больцмановское распределение по энергиям восстанавливается после каждого столкновения и что длительность столкновения так мала, что поле не успевает заметно измениться за время столкновения. Не обязательно, чтобы $\Delta\nu$ было меньше ν, и, как выяснилось, теория применима даже для довольно высоких давлений.

Ван-Флек и Маргенау [451] также пересмотрели теорию Ван-Флека—Вайскопфа и оценили отдельно работу, производимую в период между столкновениями, и скачкообразное изменение ее при внезапных изменениях положения молекулы в электрическом поле при ее столкновениях.

Для отдельной линии диэлектрическая постоянная K и коэффициент поглощения γ даются равенствами (13.15) и (13.16). Существуют также общие соотношения для диэлектрической постоянной и коэффициента поглощения любых систем (Крамерс [13], Ван-Флек [153]), частным случаем которых являются приведенные уравнения. Эти общие выражения, известные как уравнения Крамерса — Кронига, можно записать в виде

$$K(\omega) - 1 = \frac{2c}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \gamma(\omega')\, d\omega'}{\omega[\omega'^2 - \omega^2]},$$

$$\gamma(\omega) = \frac{-2\omega^2}{\pi c} \int_0^\infty \frac{[K(\omega') - 1]\, d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}.$$

§ 4. АБСОЛЮТНАЯ, ИЛИ ИНТЕГРАЛЬНАЯ, ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИИ

Уравнение Ван-Флека — Вайскопфа (13.19) вблизи ν_0 можно апроксимировать выражением

$$\gamma = \frac{8\pi^2 N f}{3ckT} |\mu_{ij}|^2 \nu^2 \frac{\Delta\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu)^2} \tag{13.22}$$

при условии, что $\Delta\nu \ll \nu_0$. Это выражение соответствует обычному резонансному поглощению с полушириной $\Delta\nu = 1/2\pi\tau$. Если произвести интегрирование по всей линии поглощения, предполагая, что $\Delta\nu \ll \nu_0$, то интеграл $\int \gamma\, d\nu$ будет равен

$$\frac{8\pi^3 N f}{3ckT} |\mu_{ij}|^2 \nu_0^2. \tag{13.23}$$

Эту величину часто называют абсолютной, или интегральной, интенсивностью линии.

Приближение $\Delta\nu \ll \nu_0$ хорошо выполняется для инфракрасной и оптической областей, но не всегда справедливо в сверхвысокочастотном диапазоне. Действительно, при больших давлениях иногда $\Delta\nu > \nu_0$. Удобнее было бы определить абсолютную, или интегральную, интенсивность как

$$\int_0^\infty \frac{\gamma}{\nu^2}\, d\nu.$$

Заметим, что в равенстве (13.19) первый член выражения в скобках соответствует резонансному поглощению на частоте ν_0, а второй член — резонансному поглощению на частоте $-\nu_0$. Интегрирование суммы двух членов в пределах от 0 до ∞ эквивалентно интегрированию одного из них в пре-

делах от $-\infty$ до $+\infty$. Поэтому

$$\int_0^\infty \frac{\gamma}{\nu^2}\,d\nu = \frac{8\pi^2 Nf}{3ckT}\,|\mu_{ij}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1/2\pi\tau}{x^2+(1/2\pi\tau)^2}\,dx = \frac{8\pi^3 Nf}{3ckT}\,|\mu_{ij}|^2. \qquad (13.24)$$

Здесь нет зависимости от τ, а следовательно, и от ширины линии $\Delta\nu$. Инвариантность абсолютной интенсивности по отношению к возмущениям, таким, как столкновения, связана с принципом «спектроскопической стабильности». Этот принцип обычно относится к спектроскопическим линиям с тонкой структурой, обусловленной эффектами Зеемана, Штарка и т. д. Согласно этому принципу, сумма интенсивностей всех компонент тонкой структуры равна интенсивности нерасщепленной линии, наблюдаемой при отсутствии тонкой структуры, или при условиях, когда тонкая структура не разрешается.

§ 5. СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФОРМЫ ЛИНИИ ВАН-ФЛЕКА—ВАЙСКОПФА С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

При помощи радиоспектроскопических измерений были экспериментально подтверждены следующие особенности уширения вследствие давления и столкновений, вытекающие из теоретического соотношения (13.19):

1) полуширина линии $\Delta\nu$ пропорциональна давлению в широкой области низких давлений;

2) максимальное значение поглощения не зависит от давления в широкой области низких давлений;

3) наблюдаемая резонансная частота ν_0 постоянна в широкой области низких давлений;

4) при низких давлениях форма линии достаточно точно описывается простым резонансным выражением;

5) при средних давлениях (1 *атм*) форма линии поглощения обладает значительной асимметрией и качественно описывается равенством (13.19);

6) поглощение на высоких частотах ($\nu \gg \nu_0$) постоянно и равно

$$\gamma_\infty = \frac{8\pi Nf}{3ckT\tau}\,|\mu_{ij}|^2. \qquad (13.25)$$

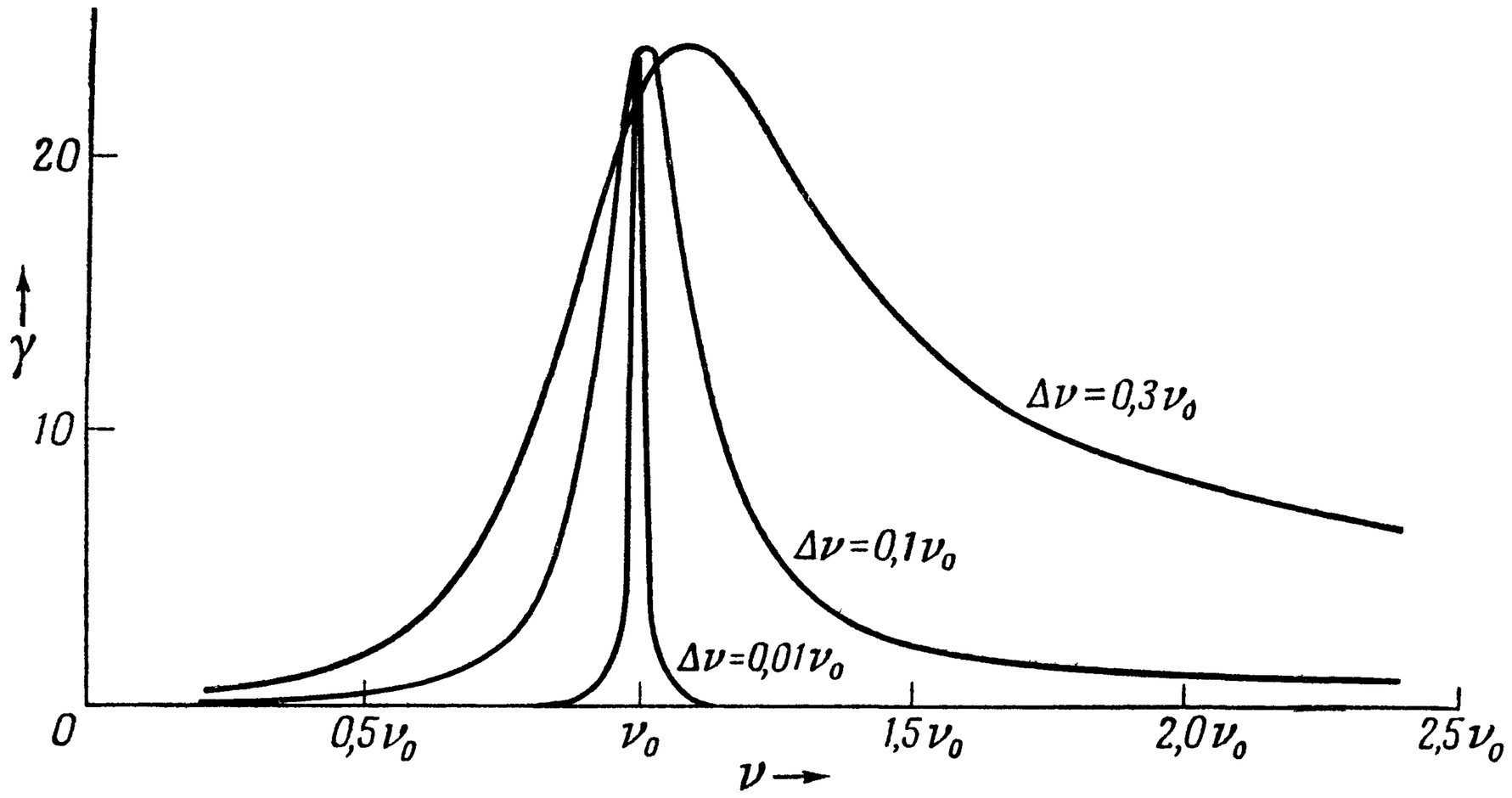
Теоретические формы линий, рассчитанные для нескольких значений $\Delta\nu$, изображены на фиг. 77. Отметим, что особенности 1—4 характерны для теорий столкновений вообще и только 5 и 6 отличают теорию Ван-Флека—Вайскопфа.

На фиг. 78 изображены экспериментально полученная форма линии инверсионного спектра аммиака при давлении около 1 *мм рт. ст.* и форма линии, теоретически рассчитанная по формуле Лорентца. При таких низких давлениях форма линии Ван-Флека — Вайскопфа сводится к лорентцевой форме, так как $\Delta\nu \ll \nu_0$.

При давлении 0,27 *мм рт. ст.* совпадение хорошее. При повышении давления до 0,83 *мм рт. ст.* частота и максимальная величина поглощения, как это и заранее предсказывалось, остаются неизменными. Форма линии совпадает с теоретической за исключением низкочастотной стороны, где рассматриваемая линия перекрывается с соседней линией (Таунс [191]). Блини и Пенроуз [199] показали, что $\Delta\nu/p$ постоянно для давлений от 0,5 *мм* до 10 *см рт. ст.* Это постоянство, как показали другие авторы, сохраняется вплоть до 10^{-3} *мм рт. ст.* При более низком давлении становятся уже существенными другие источники уширения линии.

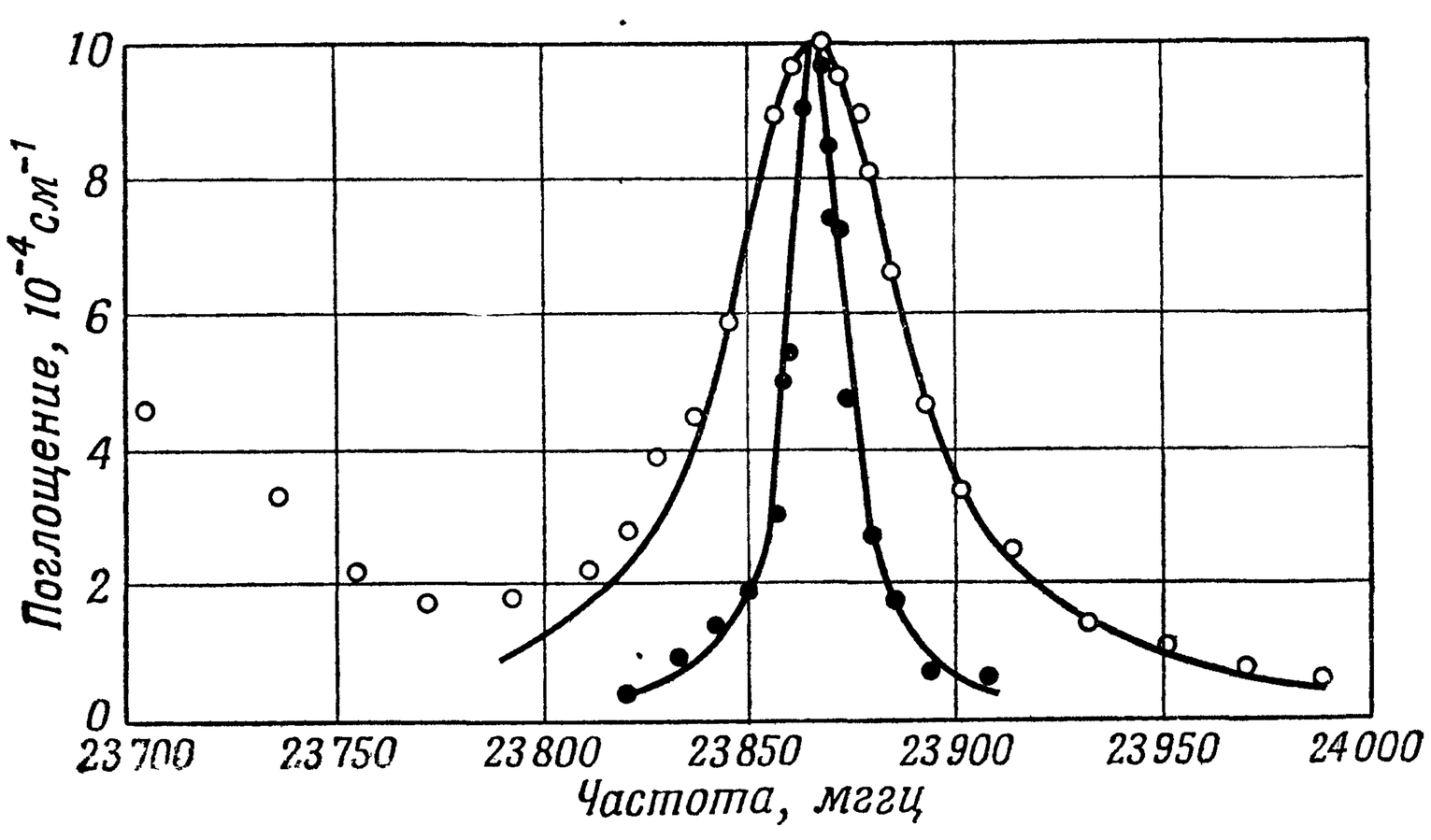
Следует провести более тщательную проверку теоретической формы линии и изучение расхождений между лорентцевой формой и ее модификацией, предложенной Ван-Флеком и Вайскопфом, в случае более высоких давлений.

Влияние множителя ν^2 и «отрицательного частотного резонансного члена» в (13.19) становится очевидным лишь для достаточно широких линий, у которых $\Delta\nu$ сравнимо с ν_0. На фиг. 79 для области 15 000—35 000 *мгц* приведены экспериментально полученная форма линии поглощения водяного пара



Ф и г. 77. Теоретическая форма линий, рассчитанная с учетом уширения вследствие давления (Ван-Флек и Вайскопф [154]).

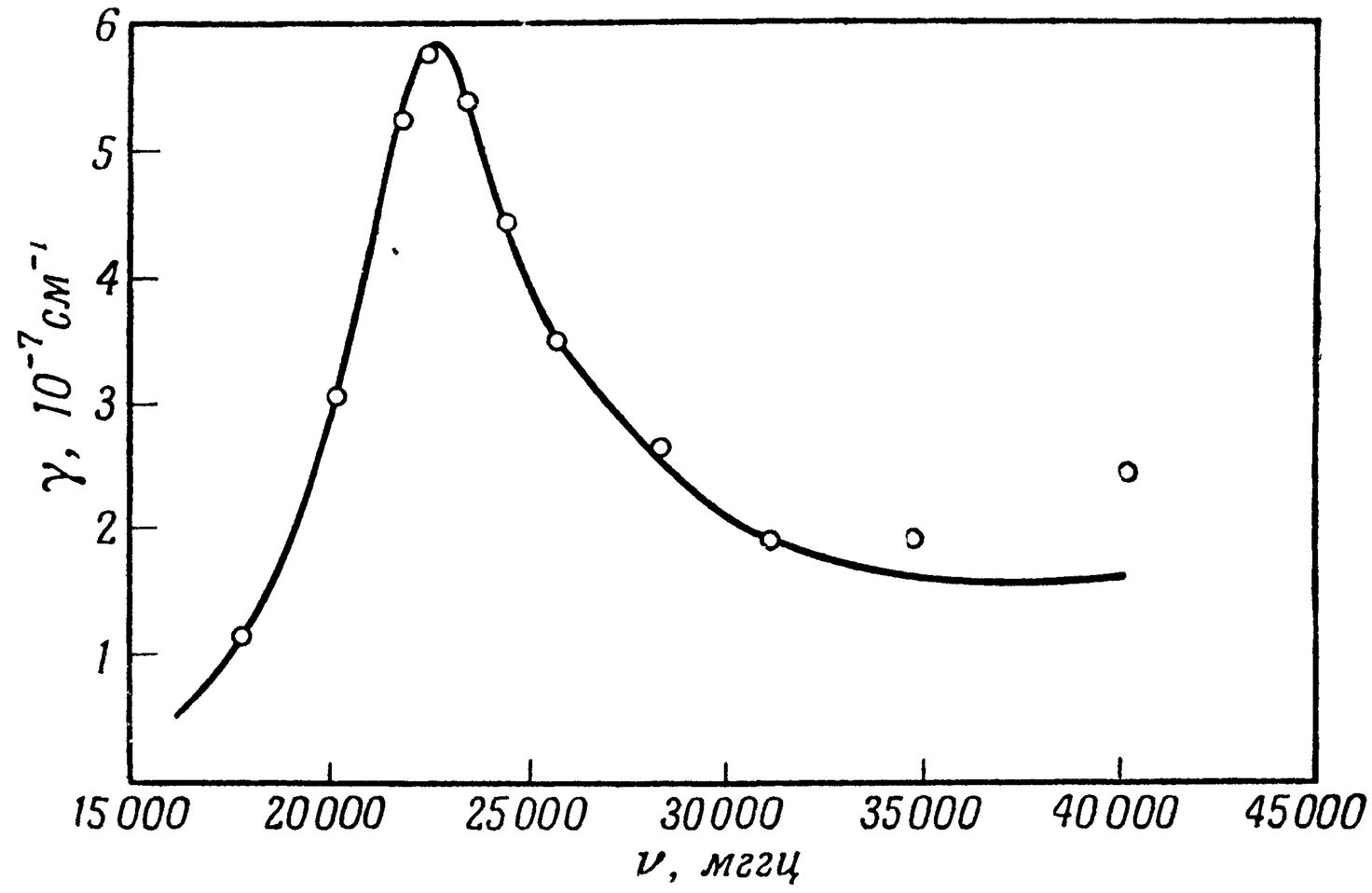
и форма линии, рассчитанная теоретически. Для этого случая $\Delta\nu \approx \nu_0$ и очевидно, что форма линии Ван-Флека — Вайскопфа согласуется с действительной значительно лучше, чем форма линии Лорентца. Однако на высокочастотной стороне линии наблюдается сильное отклонение экспериментальной формы линии от формы линии Ван-Флека — Вайскопфа.



Ф и г. 78. Влияние давления на ширину линии поглощения 3,3 NH_3 (Таунс [191]).
○—$p=0{,}83$ *мм рт. ст.*; ●—$p=0{,}27$ *мм рт. ст.* Кривые соответствуют выражению $C\nu^2p^2/[(\nu-\nu_0)^2+(29{,}4\ p)^2]$.

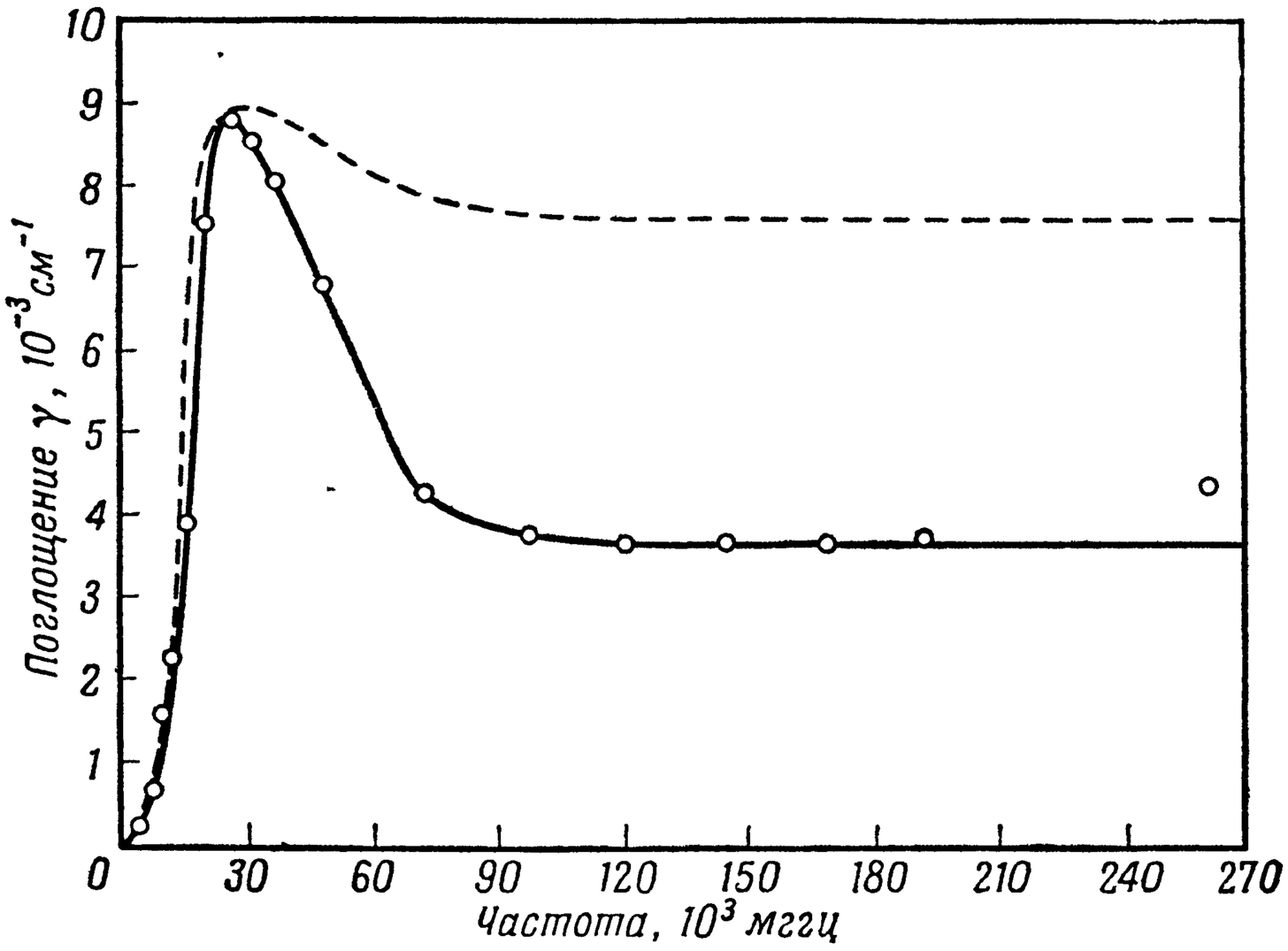
На фиг. 80 изображен сверхвысокочастотный спектр аммиака при давлении 1 *атм* (Блини и Лоубсер [467], Нетеркот, Клейн, Лоубсер и Таунс [797]). Так как при этом давлении ширина любой одиночной линии значительно больше, чем промежутки между линиями, то спектр должен хорошо апроксимироваться кривой Ван-Флека — Вайскопфа для соответствующих значений ν_0 и $\Delta\nu = 1/2\pi\tau$. Качественно спектр имеет предсказанную форму. В частности, наблюдается плоский «хвост», или область постоянного поглощения, на высоких частотах. Однако более тщательное сравнение обнаруживает

многочисленные отклонения от формы линии Ван-Флека — Вайскопфа. Если в области пика форма совпадает, то в плоской области теоретически ожидаемое поглощение будет значительно больше обнаруживаемого



Фиг. 79. Поглощение водяных паров в воздухе (10 *г* H_2O на 1 *м*³) (Беккер и Аутлер [155]).

на опыте. Бернбаум и Мэриот [861] показали, что при давлениях от 5 до 30 *см рт. ст.* низкочастотный «хвост» поглощения аммиака приблизительно на 40% больше значения, которое следует из формулы Ван-Флека — Вайскопфа. Слишком большая интенсивность, наблюдаемая



Фиг. 80. Поглощение NH_3 при давлении 1 *атм* (Блини и Лоубсер [467], Нетеркот, Клейн, Лоубсер и Таунс [797]).
– – – – – теоретическая кривая; ——— экспериментальная кривая.

на низкочастотной стороне линии, должна компенсировать слишком малую интенсивность на высокочастотной стороне, ибо интегральная интенсивность (13.24) должна оставаться постоянной. Более того, величина $\Delta\nu$, использованная для вычисления формы линии на фиг. 80, равна всего 14 000 *мггц*, в то время как из измерений ширин линий при низких давлениях и предположения, что $\Delta\nu/p$ постоянно, следует ожидать значения 22 000 *мггц*. Величина $\Delta\nu/p$ при атмосферном давлении меньше, чем при низком давлении.

Этот факт свидетельствует о том, что становятся существенными столкновения более чем двух молекул одновременно. Это обстоятельство Ван-Флеком и Вайскопфом не учитывалось.

Другое осложнение заключается в том, что для лучшего совпадения экспериментальных кривых поглощения с формой Ван-Флека — Вайскопфа значение ν_0 должно уменьшаться для давлений, превышающих 1 *атм*. При давлении 2 *атм* и выше ν_0 нужно брать равным нулю (Блини и Лоубсер [276], Смит [343], Вейнгартен [361]). Для молекулы ND_3, у которой частота инверсии ниже чем у NH_3, было обнаружено (Бернбаум и Мэриот [860]), что сдвиг ν_0 происходит на пропорционально более низких давлениях. Это согласуется с теорией Маргенау [421] и Андерсона [366]. Они показали, что если средняя энергия взаимодействия между молекулами сравнима с инверсионной энергией, то волновые функции достаточно возмущены для того, чтобы привести к сдвигу сверхвысокочастотного поглощения к более низким частотам. Такой эффект будет наблюдаться для всех газов при достаточной их плотности, ибо сверхвысокочастотное поглощение должно достигать значения, которое определяется формулой Дебая (13.20) для жидкого состояния. Как и следовало ожидать, плотность, при которой происходят подобные сдвиги, зависит от силы межмолекулярных взаимодействий и приблизительно пропорциональна частоте сверхвысокочастотного перехода.

§ 6. УШИРЕНИЕ ВСЛЕДСТВИЕ ДАВЛЕНИЯ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ

Если даже улучшить теорию лорентцевского типа с тем, чтобы она давала точное совпадение с экспериментальной формой линии, все же у нее останется существенный недостаток, заключающийся в том, что величина $\Delta\nu$ или $\Delta\nu/p$ входит в нее как эмпирический параметр. В более совершенной теории $\Delta\nu$ должно определяться из рассмотрения межмолекулярных сил или некоторых известных молекулярных свойств. Можно было бы ожидать, что время между столкновениями τ, а следовательно, и $\Delta\nu$ можно получить из классической кинетической теории газов и значения диаметров столкновений молекул, полученных из измерений коэффициента вязкости или из уравнения состояния Ван-дер-Ваальса. Однако в большинстве случаев наблюдаемые ширины линий больше тех, которые получаются при подобном расчете, так что диаметры столкновений, определяющие уширение сверхвысокочастотных линий, в несколько раз больше диаметров соударений, вычисленных по кинетической теории газов (Говард и Смит [502]). Подобного несоответствия можно было ожидать, ибо диаметры в кинетической теории определяются из условия, что молекулы находятся достаточно близко друг к другу, так что переносимая межмолекулярным взаимодействием энергия составляет значительную часть кинетической энергии kT. Сверхвысокочастотные же линии возмущены более дальнодействующими столкновениями, при которых передается значительно меньше энергии, так как $h\nu \ll kT$.

Полное рассмотрение уширения вследствие давления и оценка $\Delta\nu$ оказываются чрезвычайно сложными. Чтобы учесть большое число перечисленных факторов, было предложено множество различных типов моделей и приближений. Некоторые оценки удовлетворительны в оптической и инфракрасных областях, другие — в сверхвысокочастотной области. Все это заставляет делать упрощающие предположения и приближения. Однако ни одна приближенная теория не справедлива для широкого круга перечисленных явлений. Во многих из ранних теорий делались предположения, которые законны для оптических и инфракрасных частот, но не подходят для сверхвысокочастотного диапазона. Кроме того, некоторые теории точно применимы лишь к некоторым типам межмолекулярных сил, но совсем не годятся для оценки других типов сил.

Все межмолекулярные силы обычно называют силами Ван-дер-Ваальса. В термин ван-дер-ваальсовы силы включают ряд близкодействующих сил (Маргенау [103]), которые самыми различными способами могут зависеть от относительных ориентаций двух взаимодействующих молекул и расстояния r между ними. Наиболее важные типы взаимодействий указаны в табл. 52. Заметим, что каждый вид сил по-разному зависит от расстояния, исключая силы типов 4, 5 и 6, которые представляют собой просто видоизменения одного и того же основного вида взаимодействия между диполем и индуцированным диполем. При столкновении в наибольшей степени проявляется действие дальнодействующих сил, т. е. таких сил, которые пропорциональны r в более низкой степени, так как по сравнению с близкодействующими силами они обладают бóльшим радиусом действия. По этой причине уширение линии вследствие давления скорее можно приписывать одному или двум, а не всем типам взаимодействия, о которых известно, что они существуют. Исследовав уширение вследствие давления, можно получить некоторые сведения об относительной значимости отдельных видов сил Ван-дер-Ваальса.

Таблица 52

Типы сил Ван-дер-Ваальса, существенные для объяснения уширения вследствие давления

Тип взаимодействия	Изменение потенциала в зависимости от r	Примечания
1. Диполь—диполь	r^{-3}	Взаимодействие между двумя диполями, фиксированными по направлению, или «резонансное» взаимодействие; оба диполя изменяются синхронно.
2. Квадруполь—диполь	r^{-4}	Диполь и квадруполь фиксированы по направлению.
3. Квадруполь—квадруполь	r^{-5}	Взаимодействие между двумя квадруполями.
4. Кеезома, ориентирующее	r^{-6}	Два диполя по направлению не фиксированы. Один из диполей вызывает ориентацию другого, вследствие чего появляется диполь-дипольное взаимодействие второго порядка.
5. Диполь—индуцированный диполь	r^{-6}	Дипольный момент молекулы возмущает волновую функцию второй молекулы, что приводит к появлению индуцированного диполя, который оказывает обратное воздействие на первый диполь.
6. Дисперсия Лондона	r^{-6}	Электроны в молекуле или атоме смещаются, образуя индуцированный дипольный момент. Подобно взаимодействию типа 4, оба диполя обусловлены движением электронов и постоянные дипольные моменты отсутствуют.
7. Квадруполь—индуцированный диполь	r^{-7}	Дипольный момент первой молекулы индуцирует дипольный момент у второй молекулы, который оказывает обратное воздействие на квадрупольный момент первой молекулы.
8. Обменные силы	Экспонента или очень высокая степень $1/r$	Сильные, обычно отталкивающие силы, обусловленные непосредственным взаимодействием электронов обеих молекул.

§ 7. СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ИЗУЧЕНИЯ УШИРЕНИЯ ВСЛЕДСТВИЕ ДАВЛЕНИЯ

Задача об уширении линии вследствие давления может быть точно сформулирована в общем виде. Однако для получения численных результатов всегда приходится вводить некоторые упрощения. Яблонский [146, 178] отметил, что внутренний объем газа можно рассматривать как систему с полосами энергетических уровней, между которыми наблюдаются переходы. Взаимодействие между молекулами является просто частью гамильтониана полной системы, энергетические уровни которой и нужно определить. Такое вычисление энергетических уровней и интенсивностей переходов ансамбля молекул, рассматриваемого как единая система, сопряжено со значительными математическими трудностями, так что предположение Яблонского было использовано только для оценок, которые по существу приводят к результатам, подобным тем, которые получены из статистической теории Куна — Лондона, рассмотренной ниже.

Все другие теории уширения линии вследствие давления можно классифицировать как теории столкновений или как статистические теории. В теориях столкновений предполагают, что молекулы почти все время довольно далеки друг от друга, так что их можно считать свободными. Время от времени молекула приближается близко к одной или нескольким другим молекулам, так что межмолекулярные поля значительно возмущают ее энергетические уровни. После столкновения молекула может либо оказаться в том же состоянии, которое было до столкновения, лишь с измененной фазой волновой функции, либо перейти в другое состояние. Оба типа столкновений имеют значение для уширения вследствие давления. В теориях столкновений обычно предполагают, что излучение происходит лишь тогда, когда молекула не возмущается молекулярными взаимодействиями, что столкновения настолько кратковременны и редки, что они лишь прекращают или изменяют фазу обычного процесса излучения. В то же время в статистических теориях считают, что молекулы всегда находятся под влиянием межмолекулярных взаимодействий, хотя они могут быть и малыми, и что излучаемая частота зависит от величины взаимодействия, имеющего место во время излучения.

Интенсивность излучения на данной частоте ν определяется вероятностью того, что молекула будет возмущена другими молекулами так, чтобы ее частота стала равной ν. Вследствие этого статистические теории всегда включают определение вероятностей нахождения молекул в областях R и $R+\Delta R$ с различными возможными углами ориентации, т. е. определение вероятности возмущения их уровней на определенные величины. Вместе с тем теории столкновений требуют вычисления вероятности различных типов столкновений, изменений в молекулярных состояниях, происходящих во время этих столкновений, а также проведения анализа Фурье молекулярного излучения, которое подвергается прерывистому возмущению вследствие столкновений.

Как теория столкновений, так и статистическая теория могут быть достаточно полными и точными. Однако в теориях столкновений обычно пренебрегают излучением во время столкновения, и вследствие этого они становятся очень грубым приближением при давлениях в несколько атмосфер, когда молекулы всегда находятся близко друг от друга и столкновения происходят часто. В статистических же теориях нельзя достаточно хорошо учесть изменение взаимодействий со временем вследствие молекулярного движения, и по этой причине они хороши лишь в том случае, когда скорости молекул так малы, что можно пренебрегать скоростью изменения межмолекулярных взаимодействий. Ниже будет показано, что это ограничение не позволяет статистической теории быть достаточно точной в сверхвысо-

кочастотной области, хотя она и может быть применена при качественном рассмотрении как грубое приближение.

Рассмотрим действие столкновений на сверхвысокочастотное излучение, предполагая, что давления достаточно низкие и имеют значение столкновения только между двумя молекулами. Пользуясь языком классической физики, предположим, что первая молекула колеблется или вращается, излучая как раз ту частоту, которая нас интересует, и что она сталкивается со второй молекулой. Во время столкновения частота ее колебаний как-то меняется, и если потерь энергии не происходит, то после столкновения молекула колеблется с той же частотой, но с измененной фазой (вследствие изменений частоты колебаний во время столкновения). Такое столкновение называется адиабатическим, так как энергия интересующего нас колебания во время столкновения не теряется. Излучаемая волна имеет ту же интенсивность, что и до столкновения, но чтобы представить изменение в фазе, обусловленное столкновением, в виде разложения Фурье по частотам, необходимо ввести новые частоты. С квантовомеханической точки зрения это изменение частоты во время столкновения соответствует изменению в разности энергий между основным и возбужденным состояниями вследствие межмолекулярных взаимодействий и изменение в фазе соответствует изменению относительных фаз волновых функций основного и возбужденного состояний. Во время столкновения молекула может также значительно изменить свою энергию колебаний, т. е. совершить переход из возбужденного состояния в основное или наоборот. Такое столкновение диабатично[1]). В этом случае энергия, излучаемая после столкновения, не будет иметь никакой связи с энергией, которая излучалась до возмущения.

Для изменения фазы во время адиабатического столкновения на величину порядка 1 *радиан* должно выполняться условие

$$2\pi\varepsilon t \geqslant 1 \quad \text{или} \quad \varepsilon \geqslant \frac{1}{2\pi t}, \tag{13.26}$$

где ε — среднее изменение частоты во время столкновения и t — длительность столкновения. Грубая оценка величины ε по энергии взаимодействия W дает

$$\varepsilon = \frac{W}{h}. \tag{13.27}$$

Время столкновения приближенно определяется выражением

$$t = \frac{R}{v}, \tag{13.28}$$

где R — расстояние между молекулами, на котором взаимодействие становится заметным, и v — тепловая скорость молекулы. Так как R равно нескольким ангстремам, а v — около 10^5 *см/сек*, то t равно $\sim 10^{-13}$ *сек*. Поэтому $1/2\pi t$ больше, чем любая частота ν сверхвысокочастотного диапазона, и из (13.26)—(13.28) следует, что

$$W > h\nu. \tag{13.29}$$

Таким образом, энергия взаимодействия, необходимая для заметного изменения фазы, больше чем это нужно для того, чтобы вызвать переход между основным и возбужденным состояниями. Более того, эта энергия флуктуирует в течение времени, малого по сравнению с периодом колебаний $1/\nu$, и поэтому эти флуктуации легко могут вызвать переходы. Второе условие существования переходов состоит в том, что кинетическая энергия молекул должна быть достаточно большой; другими словами, должно

---

[1]) Термин «адиабатичный» означает — без переноса энергии. Чтобы описать случай, при котором совершается перенос энергии, мы будем использовать термин «диабатичный» вместо более часто встречающегося, но менее удобного выражения «неадиабатичный».

выполняться неравенство

$$kT > h\nu. \tag{13.30}$$

Для сверхвысоких частот это условие, естественно, выполняется. По этим причинам адиабатические столкновения, которые оказывают значительное влияние на уширение спектральных линий, чрезвычайно редки в сверхвысокочастотном диапазоне, ибо почти во всех столкновениях происходят переходы. Правильность этого вывода подтверждают экспериментальные измерения насыщения (см. ниже), а также сравнение наблюдаемых форм линии с вытекающими из различных теорий.

Когда интервал между энергетическими уровнями такой, что переходы происходят в инфракрасной или оптической области, положение совсем иное. В этом случае $1/t$ меньше, чем излучаемая частота ν' и поэтому при изменении фазы приблизительно на 1 *радиан* имеем

$$W < h\nu'. \tag{13.31}$$

Вдобавок взаимодействия меняются слишком медленно для того, чтобы возбуждать интересующие нас высокие частоты, а кинетическая энергия обычно недостаточна для того, чтобы вызывать эти высокочастотные переходы ($kT < h\nu'$). Таким образом, в противоположность сверхвысокочастотной области в оптической или инфракрасной области адиабатические столкновения имеют основное значение для уширения линий вследствие давления. Этим и объясняется то, что большинство ранних теорий уширения, обусловленного давлением, которые были развиты для оптической и инфракрасной областей, оказались малопригодными для сверхвысокочастотного диапазона. Как и следовало ожидать, такие теории оказывались также непригодными в случае, когда разрешалась тонкая структура, которая так мала, что обычно происходили диабатические столкновения, вызывающие переходы между уровнями тонкой структуры.

Статистические теории уширения вследствие давления не развиты в такой степени, чтобы учитывать изменение межмолекулярных взаимодействий со временем, поэтому при их использовании мы сталкиваемся с такими же трудностями, что и при применении теории столкновений, которая допускает лишь адиабатические столкновения. Можно показать, что для медленных столкновений или для частот, далеко отстоящих от центра линии, оба этих типа теорий фактически эквивалентны (Спитцер [115], Хольштейн [501], Маргенау и Блум [523]). Отметим, что эти типы теорий в некоторых случаях проще, чем теория диабатических столкновений, которая более точна для сверхвысокочастотных линий, и поэтому они сохраняют свою ценность.

Статистический метод был сформулирован Куном и Лондоном [58, 59] в очень простой форме. Пусть ν_0 — частота перехода; ее изменение вследствие межмолекулярных взаимодействий определяется выражением

$$\nu - \nu_0 = \frac{B}{r^n}, \tag{13.32}$$

где B и n — константы, а r — расстояние между двумя молекулами. Если рассматриваются только две молекулы, то вероятность того, что межмолекулярное расстояние заключено в пределах от r до $r + dr$, равна

$$dP = Ar^2 dr, \tag{13.33}$$

где A — константа. Тогда из равенств (13.32) и (13.33) вытекает, что интенсивность излучения для частот в интервале от ν до $\nu + d\nu$ равна

$$I = \frac{AB^{3/n}}{n(\nu - \nu_0)^{(n+3)/n}}. \tag{13.34}$$

Из выражения (13.34) следует бесконечная интенсивность при $\nu = \nu_0$, т. е. когда две молекулы находятся на бесконечном расстоянии друг от друга. Чтобы устранить эту расходимость, следует учесть конечные молекулярные плотности. Кроме того, выражение (13.34) описывает сильно асимметричную линию, так как сдвиг частоты происходит только в одну сторону от резонансной частоты ν_0. Хотя в некоторых оптических спектрах такие асимметричные линии наблюдались, но в сверхвысокочастотной области вследствие преобладания диабатических столкновений этот тип асимметрии никогда не наблюдался; тем не менее поглощение на частотах, соответствующих хвосту сверхвысокочастотной линии, может быть приблизительно описано выражением (13.34). Хвост иногда совпадает с хвостом линии резонансного типа, вследствие чего можно определить полуширину резонанса линии.

Маргенау развил более сложную статистическую теорию обусловленного давлением уширения инверсионного спектра аммиака [420] для случая, когда столкновениями между более чем двумя молекулами можно пренебречь. Энергия взаимодействия дипольных моментов двух симметричных волчков равна (Маргенау и Уоррен [90])

$$V(J, K, J', K', \lambda) = \frac{\mu^2}{r^3} \frac{KK'}{J(J+1)J'(J'+1)} \varepsilon_\lambda, \tag{13.35}$$

где J, K и J', K' — квантовые числа двух молекул, каждая из которых имеет дипольный момент μ; λ заменяет M, так как во время столкновения M не является «хорошим» квантовым числом, потому что отдельные угловые моменты относительно внутренних молекулярных осей не сохраняются; ε_λ — численный множитель для каждого λ-состояния. В этом случае частота линии поглощения одной из молекул (J, K) равна

$$\nu = \nu_0 + \frac{B_{\lambda\lambda'}}{r^3}, \tag{13.36}$$

где ν_0 — значение невозмущенной резонансной частоты и

$$B_{\lambda\lambda'} = \frac{\mu^2}{h} \frac{KK'}{J(J+1)J'(J'+1)} (\varepsilon_\lambda - \varepsilon_{\lambda'}). \tag{13.37}$$

При переходе из одного инверсионного состояния в другое диполь изменяет свою ориентацию, так что система двух молекул переходит из λ-состояния в λ'-состояние. Усредняя по всем возможным типам столкновений, а следовательно, и по всем λ, λ', K' и J' и используя статистический подход, подобный тому, что обсуждался выше, Маргенау получил

$$\frac{\Delta\nu}{p} = 33{,}9 \left[\frac{K^2}{J(J+1)}\right]^{1/2} \tag{13.38}$$

где $\Delta\nu$ — полуширина линии на полуспаде интенсивности в мегагерцах и p — давление в миллиметрах ртутного столба при 20°C. Эта теория дает правильный порядок величины ширин линий и качественно описывает зависимость от K и J, что видно из сравнения с экспериментальными значениями ширины линий (см. табл. 54). Однако между теоретическими и экспериментальными результатами существует систематическое расхождение.

Теории столкновений для оптической и инфракрасной областей спектра были предложены Линдхольмом [147] и Фоли [170]. Они рассматривали фазовые сдвиги, возникающие во время столкновений, и предполагали, что диабатические столкновения не имеют существенного значения, поэтому их оценки уширения вследствие давления, вполне применимые для высокочастотной, инфракрасной и оптической областей, непригодны в сверхвысокочастотном диапазоне. В этой теории предполагается, что возмущающая

молекула во время столкновения меняет одновременно энергии основного и возбужденного состояний излучающей молекулы, так что разность энергий между этими состояниями изменится на величину $W(t)$. Это изменяет частоту излучающей молекулы на величину $W(t)/h$, и если изменение в частоте существует в течение времени dt, то появляется фазовый сдвиг $[2\pi W(t)/h]\,dt$ по отношению к колебанию, которое наблюдалось бы при отсутствии столкновения. Полный фазовый сдвиг вследствие столкновения можно получить интегрированием по длительности столкновения

$$P_1 = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \frac{W(t)\,dt}{h} \qquad (13.39)$$

Предполагается, что на движение молекул по прямолинейным участкам пути столкновения не влияют.

Величина P_1 — функция параметра столкновения b (расстояния наибольшего сближения). Она становится большой, когда b мало. Если b настолько мало, что фазовый сдвиг велик, то фаза после столкновения не связана с фазой до столкновения, и столкновение можно считать сильным, т. е. полностью и случайным образом обрывающим излучаемый волновой цуг. Вайскопф [50], первым проделавший этот расчет, считал, что фазовый сдвиг, превышающий 1 *радиан*, эквивалентен полному прекращению излучения. Он получил приблизительный диаметр столкновений (т. е. значение величины b) для этого частного фазового сдвига и предположил, что столкновения происходят лишь при значениях b, меньших, чем эта величина.

При сильных столкновениях, дающих большие фазовые сдвиги, происходит симметричное, лорентцевого типа уширение линии без сдвига центральной частоты. Фоли и Линдхольм показали, что если учесть фазовые сдвиги, происходящие при всех типах столкновений, включая и слабые, и если произвести анализ Фурье результирующих волновых пакетов, то окажется, что часто существует значительный сдвиг центральной частоты, обусловленный фазовыми сдвигами во время столкновений. Таким образом, если $W(t)/h \lesssim$ уменьшение частоты во время слабого столкновения, т. е. «столкновения на расстоянии», то под действием этого столкновения линия будет расширена и слегка сдвинута в сторону низких частот. В случае когда потенциал спадает очень быстро с ростом r, что имеет место, когда $V = B/r^n$ при больших n, эти дистанционные столкновения имеют значительно меньшее значение по сравнению с сильными столкновениями. Поэтому апроксимация, учитывающая сдвиги фаз, дает следующее выражение для формы линии поглощения:

$$\gamma = \frac{A}{(\nu - \nu_0 \pm a\Delta\nu)^2 + (\Delta\nu)^2}\ ; \qquad (13.40)$$

изменение положения центра линии $a\Delta\nu$ пропорционально ширине линии и зависит от закона изменения силы (табл. 53). При $n = 3$ никакого сдвига не наблюдается, так как только «резонансный» тип взаимодействия дает $n = 3$ (ср. табл. 52); в этом случае взаимодействие приводит лишь к симметричному расщеплению энергетических уровней. Хотя такой тип частотного сдвига часто наблюдается в инфракрасных или оптических спектрах, в сверхвысокочастотной облас-

Таблица 53

Отношение (a) сдвига частоты к ширине линии в теории фазовых сдвигов [1])

n	3	4	5	6	7	∞
a	0	0,866	0,500	0,363	0,289	0

[1]) Предполагается, что энергия взаимодействия двух молекул имеет вид $V = B/r^n$.

ти подобного частотного сдвига обнаружено не было. В большинстве случаев рассматриваемый сдвиг, вероятно, меньше $0{,}05\Delta\nu$. Это объясняется тем, что адиабатические столкновения не дают вклада в уширение сверхвысокочастотных линий. Однако столкновения этого типа происходят, и они, несомненно, производят некоторые малые сдвиги, которые могут быть обнаружены с помощью более тонкого эксперимента.

§ 8. ТЕОРИЯ СТОЛКНОВЕНИЙ. РАБОТЫ АНДЕРСОНА

Андерсон провел более полное исследование уширения линий вследствие давления с точки зрения столкновений, в котором он учел диабатические столкновения, т. е. столкновения, возбуждающие переходы [367, 368]. Там, где необходимые вычисления не слишком сложны, теория Андерсона может быть с успехом применена для объяснения уширения вследствие давления в сверхвысокочастотном диапазоне. В отдельных случаях его теория совместно с экспериментальными измерениями дает возможность определить величину некоторых межмолекулярных взаимодействий. Однако всегда существуют другие менее значительные эффекты столкновений, теоретический расчет которых сопряжен с непреодолимыми трудностями; во многих случаях это относится даже к главным источникам уширения линий.

Андерсон делает следующие, обычные для теорий столкновений, предположения:

1. Сталкивающиеся молекулы движутся по определенным классическим траекториям. Для сильных столкновений это предположение неверно, но вносимые ошибки не имеют существенного значения, так как сильное столкновение при любой траектории приводит к полному прекращению излучения, и более детальное описание траектории не имеет значения. Особое внимание следует обратить на исследование столкновений вблизи предела эффективного радиуса столкновений; почти во всех случаях квантовомеханический волновой пакет, описывающий каждую молекулу, можно считать с достаточной точностью малым по сравнению с этим расстоянием. При всех этих оговорках классическая траектория оказывается очень хорошим приближением.

2. Длительность столкновения мала по сравнению с временем между соударениями. Для довольно низких давлений это всегда верно, а если давление ниже 1 *атм*, то это верно для большинства молекул.

Форма линии подобна той, которая была получена Ван-Флеком и Вайскопфом, но формула позволяет объяснить сдвиг центральной частоты:

$$\gamma = \frac{8\pi^2 N f}{3ckT} |\mu_{ij}|^2 \nu^2 \left[\frac{\Delta\nu}{(\nu - \nu_0 - a\Delta\nu)^2 + (\Delta\nu)^2} + \frac{\Delta\nu}{(\nu + \nu_0 + a\Delta\nu)^2 + (\Delta\nu)^2} \right]. \quad (13.41)$$

Однако изменение частоты $a\Delta\nu$ не столь существенно, как в теории фазовых сдвигов или в (13.40). Обычно для линий сверхвысокочастотного диапазона им можно пренебречь.

Так как $Nv\sigma_2$ — число столкновений в 1 *сек*; σ_2 — эффективное сечение столкновений; v — скорость молекулы и N — число молекул в единице объема, то

$$\Delta\nu = \frac{Nv\sigma_2}{2\pi}. \quad (13.42)$$

Аналогично частотный сдвиг равен

$$a\Delta\nu = \frac{Nv}{2\pi}\sigma_1, \quad (13.43)$$

где σ_1 — эффективное сечение столкновений, приводящих к частотным сдвигам. Эти сечения можно записать в виде

$$\sigma = \int_0^\infty 2\pi b S(b)\, db. \qquad (13.44)$$

Здесь b — параметр столкновения, или расстояние при наибольшем сближении молекул, а $2\pi b db$ пропорционально вероятности столкновения с параметром столкновения b; $S(b)$ — весовой фактор, показывающий степень возмущения столкновениями этого типа молекулярного излучения. Величина $S(b)$ равна 1, когда b мало, так как каждое такое столкновение существенно для уширения спектра; для больших b наиболее важную часть S можно представить в виде

$$S_2(b) = \frac{1}{2} \sum_{l,\,M} \left[\frac{|(iM \mid P \mid l)|^2}{2J_i + 1} + \frac{|(fM \mid P \mid l)|^2}{2J_f + 1} \right], \qquad (13.45)$$

где i, M — квантовые числа первоначального состояния, f, M — квантовые числа конечного состояния перехода с излучением; J_i и J_f — соответственно угловые моменты начального и конечного состояний; l — квантовые числа некоторого состояния, переходы в которое возбуждаются возмущающим межмолекулярным взаимодействием. Матричные элементы $(i, M \mid P \mid l)$ равны

$$(a \mid P \mid b) = \frac{2\pi}{h} \int_{-\infty}^{\infty} [a \mid V_1(t) \mid b] \exp(2\pi i \nu_{ab} t)\, dt. \qquad (13.46)$$

Здесь $V_1(t)$ — возмущающее взаимодействие и ν_{ab} — частота перехода между состояниями a и b. Имеющееся в выражении (13.45) суммирование по всем M, является просто усреднением по всем $2J + 1$ различным возможным значениям магнитных квантовых чисел M.

Из равенства (13.45) видно, что $S_2(b)$ можно рассматривать как вероятность того, что при столкновении на расстоянии b возбуждается переход, которая усреднена по основному и возбужденному состояниям, а также по различным возможным ориентациям углового момента. Это следует из того, что $|(iM \mid P \mid l)|^2$ является как раз той величиной, которая определяет вероятность перехода (ср. Фоли [170]). Смит и Говард [565] отметили, что в теории Андерсона можно сделать упрощающее предположение о том, что эффективное столкновение имеет место для любого b, малого настолько, чтобы сделать эту вероятность (S_2) большей чем $^1/_4$. Это приводит приблизительно к тому же результату, что и интегрирование в (13.44) по всем параметрам столкновений. Однако для силового закона вида $1/r^n$ такое приближение мало упрощает задачу.

Выражение для частотного сдвига подобно равенству (13.45) и имеет вид

$$S_1 = \sum_M \left[\frac{(iM \mid P \mid iM)}{2J_i + 1} - \frac{(fM \mid P \mid fM)}{2J_f + 1} \right]. \qquad (13.47)$$

Сдвиг равен нулю для большинства обычных взаимодействий, поскольку матричные элементы под знаком суммы равны нулю.

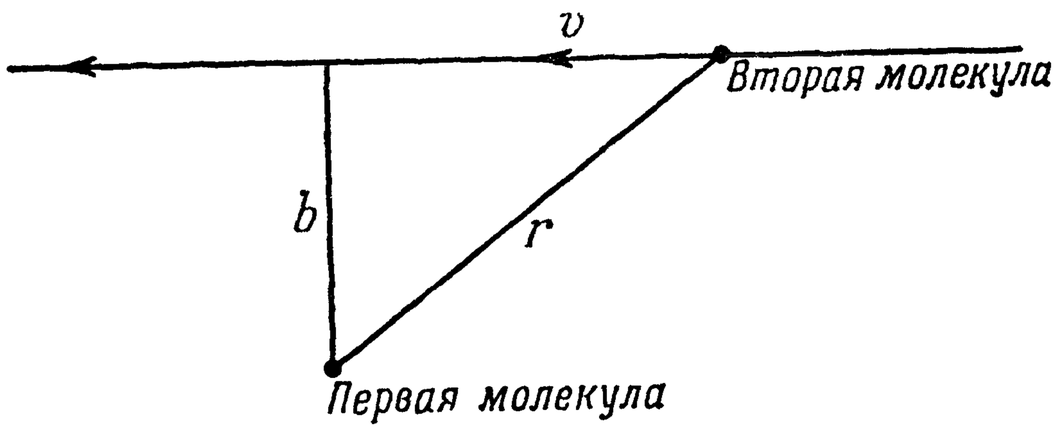
Относительное положение двух сталкивающихся молекул и путь, по которому берется интеграл по времени в (13.46), показаны на фиг. 81. Предполагается, что траектория второй молекулы по отношению к первой будет прямой линией, так как только сильные столкновения, которые всегда прерывают излучение, будут приводить к значительной кривизне траектории. Тогда

$$r(t)^2 = b^2 + v^2 t^2. \qquad (13.48)$$

Для энергии взаимодействия, которая меняется по закону $1/r^n$, где r — расстояние между молекулами, $[a|V_1(t)|b]$ имеет форму $K/[r(t)]^n$. Пусть $x=vt/b$ и $k=(2\pi b/v)\nu_{ab}$, тогда (13.46) можно записать в виде

$$(a|P|b)=\frac{2\pi K}{hb^{n-1}v}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{ikx}dx}{(1+x^2)^{n/2}}. \qquad (13.49)$$

При $k\approx 0$ столкновение можно назвать «быстрым», и матричный элемент P имеет тенденцию увеличиваться, если энергия взаимодействия K/b^n возрастает. Эта величина не уменьшается значительно для значений k вплоть, до 1, но затем быстро падает становясь очень малой для k, равного 4 или 5.



Ф и г. 81. Схема столкновения двух молекул.

Параметр k является, грубо говоря, отношением времени b/v, необходимого для завершения столкновения, ко времени $1/\omega$, необходимого для того, чтобы излучение изменило фазу. Для параметра столкновений b, равного 10 Å, и $v=10^5$ *см/сек* — обычной тепловой скорости, отношение b/v равно $\sim 10^{-12}$ *сек*. Для излучения с длиной волны 1 *см* это значительно меньше чем $1/\omega$, так как в этом случае $1/\omega=3\cdot 10^{-11}$ *сек*.

Как следует из равенства (13.49), для того чтобы во время столкновения происходил переход, необходимо, во-первых, чтобы энергия взаимодействия была большой и, во-вторых, столкновение — «быстрым»; другими словами, временна́я вариация взаимодействия должна включать такие частоты, как частота перехода ν_{ab}. Параметр k для сверхвысокочастотных переходов почти всегда меньше единицы, так что происходят только диабатические столкновения и экспонентой в (13.49) можно пренебречь. Для оптических частот экспонентой пренебрегать нельзя, и интеграл в (13.49) принимает иной вид.

Если положить $k=0$, то будем иметь

$$S_2=\frac{A}{b^{2n-2}}, \qquad (13.50)$$

где b — параметр столкновения, A — величина, зависящая от различных свойств молекул и рассматриваемых квантовых состояний. После некоторых упрощающих предположений, которые вносят ошибку, не превышающую 10%, из (13.42), (13.44) и (13.50) можно получить поперечное сечение σ и полуширину $\Delta\nu$

$$\sigma=\pi\left(\frac{n-1}{n-2}\right)A^{1/(n-1)}, \quad \Delta\nu=\frac{Nv}{2}\left(\frac{n-1}{n-2}\right)A^{1/(n-1)}. \qquad (13.51)$$

Задача в этом случае сводится к нахождению A или к оценке суммы в равенстве (13.45). Так как любая отдельная молекула, которую мы рассматриваем, при столкновении с другими молекулами может находиться в различных состояниях, каждому из которых соответствует различное эффективное поперечное сечение, то следует найти $\Delta\nu_a$ для каждого возможного состояния молекулы, и просуммировать все эти значения со статистическим весом, определяющим вероятность f_a каждого состояния. Тогда

$$\sigma=\sum_a f_a\sigma_a, \quad \Delta\nu=\sum_a f_a\Delta\nu_a. \qquad (13.52)$$

В некоторых случаях, особенно когда обе сталкивающиеся молекулы могут совершать несколько переходов, сумму в (13.45) вычислить очень трудно. Для наиболее важных случаев взаимодействий — диполя с диполем, диполя с индуцированным диполем и квадруполя с индуцированным диполем (см. табл. 52) — такие вычисления проделаны.

Энергия взаимодействия двух дипольных моментов μ_1 и μ_2, отстоящих друг от друга на расстоянии r, равна

$$V_1 = \left[\mu_1 \cdot \mu_2 - \frac{3(\mu_1 \cdot \mathbf{r})(\mu_2 \cdot \mathbf{r})}{r^2} \right] r^{-3}. \tag{13.53}$$

Для двух взаимодействующих молекул типа симметричного волчка эта энергия отлична от нуля в первом порядке и пропорциональна $1/r^3$. Объясняется это тем, что молекула типа симметричного волчка имеет отличную от нуля компоненту дипольного момента вдоль направления углового момента J, который фиксирован по направлению. В случае линейной молекулы, для которой не существует фиксированной по направлению компоненты дипольного момента, энергия (13.53) в первом порядке в среднем равна нулю (если только не окажется, что обе взаимодействующие молекулы вращаются с одной и той же скоростью). Две молекулы типа аммиака, которые обладают инверсией на сантиметровых волнах, вследствие чего направления их дипольных моментов изменяются, обладают в первом порядке диполь-дипольным взаимодействием. На результат усреднения по большому периоду времени, взаимодействие в первом порядке может и не сказаться, так как инверсия происходит на различных частотах (если только две молекулы не находятся в одном и том же вращательном состоянии) и относительная ориентация молекул меняется во времени. Однако можно считать, что за короткое время столкновения инверсия происходит синхронно и молекулы сохраняют одну и ту же относительную ориентацию.

Матричные элементы, необходимые для оценки этих взаимодействий первого порядка, получающихся из диполь-дипольного взаимодействия, в точности совпадают с матричными элементами, приведенными в табл. 20 для дипольного излучения. После того как интегрирование по времени, указанное в (13.46), выполнено, подстановка матричных элементов и суммирование в (13.45) дает (Андерсон [367, 368])

$$S_2(b) = \frac{8}{9} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{b^4 v^2 (h/2\pi)^2} \frac{K_1^2 K_2^2}{J_1(J_1+1) J_2(J_2+1)}, \tag{13.54}$$

где K_1, J_1, K_2, J_2 — обычные квантовые числа моментов количества движения, соответствующие молекулам 1 и 2, участвующим в столкновении, а v — относительная скорость двух молекул.

Предположим, что интересующее нас сверхвысокочастотное излучение обусловлено молекулой 1. Выполняя суммирование по всем остальным молекулам, подвергающимся столкновениям, получаем из равенств (13.51), (13.52) и (13.54), что

$$\Delta\nu = \frac{4\pi \sqrt{2}\, N |\mu_1 K_1|}{3h \sqrt{J_1(J_1+1)}} \sum_{\mu_2,\, J_2,\, K_2} \frac{|\mu_2 K_2|}{\sqrt{J_2(J_2+1)}} f_{J_2 K_2 \mu_2}, \tag{13.55}$$

где $f_{J_2 K_2 \mu_2}$ — относительное число молекул с дипольным моментом μ_2 и квантовыми числами K_2, J_2, а N — число молекул в единице объема. Если предположить некоторую среднюю скорость v, то из $\Delta\nu$ с помощью равенства (13.42) легко можно получить поперечное сечение σ. Иногда для столкновений вычисляют эффективный диаметр b_e, который определяется выражением

$$\sigma = \pi b_e^2. \tag{13.56}$$

Сильное взаимодействие дипольных моментов двух молекул (не равное нулю уже в первом приближении теории возмущений) наблюдается также и в случае «вращательного резонанса». С классической точки зрения можно считать, что две молекулы, находящиеся в состоянии вращательного резонанса, имеют одну и ту же скорость вращения, так что усреднение по времени взаимодействия между их дипольными моментами не дает нуля. Если исходить из квантовомеханических представлений, то для существования вращательного резонанса необходимо, чтобы две идентичные молекулы находились в состояниях с моментами количества движения, отличающимися на одну единицу ($J_1 = J_2 \pm 1$). Если иметь в виду взаимодействие (13.53), то для столкновений при $J_2 = J_1 - 1$ имеем

$$S_2(b) = \frac{8}{9} \frac{\mu_1^4}{b^4 v^2 (h/2\pi)^2} \frac{(J_1^2 - K_1^2)(J_1^2 - K_2^2)}{J_1^2 (2J_1 + 1)(2J_1 - 1)}, \tag{13.57}$$

$$\Delta\nu = \frac{4\pi\sqrt{2}}{3h} \frac{N\mu_1^2}{J_1} \left[\frac{J_1^2 - K_1^2}{(2J_1)^2 - 1} \right]^{1/2} \sum_{K_2} (J_1^2 - K_2^2)^{1/2} f_{J_1 - 1,\, K_2}. \tag{13.58}$$

При $J_2 = J_1 + 1$ число J_1 в (13.58) следует заменить на $J_1 + 1$. Обозначения — те же, что и в равенствах (13.54) и (13.55).

Вращательно-резонансное взаимодействие может наблюдаться или у линейных молекул ($K = 0$), или у молекул типа симметричного волчка, причем оно увеличивается, если возрастают μ_1 и μ_2, при условии, что относительное число f молекул в соответствующем состоянии не слишком мало. Однако для большинства вращательных линий молекул, которые лежат в сверхвысокочастотной области, $f \approx h\nu/kT$, или $f \approx {}^1/_{200}$ [ср. с равенством (1.56)], и вращательно-резонансные эффекты очень малы. Исключение составляет аммиак; его сверхвысокочастотные линии свидетельствуют о существовании значительного вращательного резонанса. Это происходит потому, что линии аммиака в сверхвысокочастотной области обусловлены инверсионными, а не вращательными переходами и, кроме того, молекула аммиака настолько легка, что для некоторых вращательных состояний f составляет ${}^1/_{16}$. У других молекул наблюдается квазирезонанс, так как длительность столкновения настолько мала, что точно определить частоту невозможно. Для столкновений, происходящих в течение 10^{-12} *сек*, все уровни в пределах $\sim 10^{11}$ *гц* будут вести себя как резонансные.

Методом Андерсона было рассмотрено также взаимодействие индуцированного дипольного момента, возникающего вследствие искажения распределения электронов в одной из молекул, которую обозначим индексом 1, с молекулярным дипольным моментом второй молекулы, обозначенной индексом 2. Индуцированный дипольный момент молекулы 1 в свою очередь может оказывать обратное влияние на дипольный момент молекулы 2; энергия этого взаимодействия пропорциональна $1/r^6$ (см. табл. 52). Однако благодаря свойствам симметрии взаимодействие такого типа оказывает пренебрежимо малое влияние на уширение вследствие давления (Андерсон [367, 368, 456]).

Упомянутый индуцированный дипольный момент молекулы 1 может также взаимодействовать с электрическим квадрупольным моментом молекулы 2 (см. табл. 52). Если молекула 2 симметрична, то энергия такого взаимодействия равна

$$V_1 = -\frac{6\alpha_1\mu_2 Q_2}{r^7} \cos^3\theta, \tag{13.59}$$

где α_1 — поляризуемость молекулы 1, μ_2, Q_2 — соответственно дипольный и квадрупольный моменты молекулы 2, r — расстояние между двумя молекулами, θ — угол между r и осью молекулы 2. Андерсоном было полу-

чено [456] выражение

$$S_2 = \frac{3}{b^{12}} \left(\frac{15\pi^2 \alpha_1 \mu_2 Q_2}{64 v h} \right)^2 \frac{K^2}{J(J+1)} \left\{ 1 + \frac{22}{5} \frac{K^2}{J(J+1)} + \frac{121}{21} \frac{K^4}{J^2(J+1)^2} - \right.$$
$$\left. - \frac{K^2}{3J^2(J+1)^2} \left[\frac{22}{5} + \frac{121}{7} \frac{K^2}{J(J+1)} \right] + \frac{121}{63} \frac{K^4}{J^4(J+1)^4} \right\}, \qquad (13.60)$$

которое имеет форму равенства (13.50)

$$S_2 = \frac{A}{b^{12}},$$

так что из (13.51) следует

$$\sigma = 1{,}2\,\pi A^{1/6}.$$

Исследование уширения вследствие давления, подобное проделанному Андерсоном, было проведено также Лесли [643]; однако он не высказывал предположения о существовании классической траектории и вместо предположения о средней молекулярной скорости учел больцмановское распределение по скоростям. Хотя отказ от этих двух упрощающих предположений сильно усложняет исследование, однако Лесли провел его и получил результаты, подобные тем, которые приводились выше.

§ 9. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

После достаточно подробного рассмотрения теоретических оценок ширин линий читатель, видимо, ожидает обширного и основательного сравнения теории с экспериментом. К сожалению, сравнение оказывается успешным лишь в довольно ограниченном числе случаев, а все многочисленные попытки добиться совпадения теоретических результатов с экспериментальными были не убедительны. Это вызвано, в частности, тем, что только в редких случаях преобладает какое-либо одно из множества возможных взаимодействий; кроме того, часто даже приближенные значения некоторых молекулярных констант, необходимых в теории, неизвестны. Вместе с тем, многие экспериментальные данные противоречивы. Исключением является диполь-дипольное уширение аммиака, которое до сих пор остается единственным случаем в сверхвысокочастотном диапазоне когда оказалось возможным достигнуть количественного совпадения теории с экспериментом.

Для инверсионной линии $J = 3$, $K = 3$ чистого аммиака NH_3 при давлении 1 *мм рт. ст.* и при температуре 0° С измерения полуширины на полуспаде интенсивности дают значение 30 ± 1 *мггц*[1]). При тех же условиях вычисление полуширины по формуле (13.54) приводит к значению 31 *мггц*. Так как $J = K$, то вращательно-резонансное взаимодействие (13.57) для этой линии равно нулю. В пределах теоретической и экспериментальной точности согласие теории с экспериментом — хорошее.

В табл. 54 приведены значения параметра ширины линии $\Delta\nu$ для различных J и K. Для сравнения даны также значения, вытекающие из некоторых типов теории. Видно, что приближение Андерсона, использующее уширение типа (13.54) и допускающее существование вращательного резонанса (13.57), дает довольно хорошее совпадение с экспериментальными результатами. При пренебрежении взаимодействием вращательно-резонансного типа для $K < J$ наблюдается плохое согласие. Все результаты, полученные из

---

[1]) Приведено среднее значение из результатов Блини и Пенроуза [198] и Таунса [191]. Усреднение было проведено как для ширин линий, измеренных непосредственно, так и для полученных путем расчета из измерения интенсивностей. Для дипольного момента было принято значение 1,468 *дебая* [597]. Указанные в этих работах ширины были пересчитаны к 0° С, причем предполагалось, что ширина обратно пропорциональна температуре.

Таблица 54

Экспериментальное и теоретическое значения ширины линий поглощения аммиака, обусловленной столкновениями молекул друг с другом[1])

Линия		Ширина линии, *мгц/мм рт ст*					
J	K	экспериментальная, Блини и Пенроуз [198]	Андерсон [367]	Андерсон (без учета вращательного резонанса) [367]	Блини и Пенроуз [278]	Маргенау [420]	Мицушима [661]
2	1	16	16	13	16	14	12
3	1	14	14	9	13	10	9
3	2	19	20	18	20	20	16
3	3	27	27	27	27	29	23
4	4	27	28	28	28	30	24
5	1	11	11	6	10	6	6
5	2	16	15	11	15	12	11
5	3	20	20	17	20	19	16
5	5	28	29	29	28	31	24
6	3	19	17	14	19	15	13
6	4	22	21	19	22	21	17
6	6	28	29	29	28	31	24
7	5	25	22	21	23	23	18
7	6	23	26	25	26	27	22
8	7	25	26	26	26	28	22
10	9	25	27	27	27	29	23
11	9	17	25	25	25	27	21

[1]) Экспериментальные значения соответствуют температуре 20° С.

теории Андерсона, были умножены на постоянный коэффициент для точного совпадения результатов этой теории с экспериментальным значением для линии 3,3.

Наилучшее совпадение с экспериментальными данными дает следующая формула Блини и Пенроуза:

$$\Delta\nu = 30\left[\frac{K^2}{J(J+1)}\right]^{1/3}, \quad (13.61)$$

где $\Delta\nu$ — полуширина в мегагерцах для давления 1 *мм рт. ст.* Эта формула получена при предположении о том, что столкновение происходит лишь при таком сближении молекул, когда энергия взаимодействия их дипольных моментов достигает критического значения W. Но так как влияние возмущения зависит от его длительности, то в качестве критерия столкновения следует взять некоторое критическое значение произведения энергии W на длительность столкновения. При этом видоизменении приближение Блини и Пенроуза становится подобным статистической теории и приводит к пропорциональности $\Delta\nu$ выражению $K/\sqrt{J(J+1)}$. Именно этот тип зависимости получил Маргенау из теории статистического типа (седьмой столбец табл. 54). Эта зависимость не дает такого хорошего совпадения, как формула Блини и Пенроуза (13.61). Однако последнюю следует считать чисто эмпирической, так как предположения, сделанные при ее выводе, весьма искусственны. Более того, как будет видно из дальнейшего изложения, она дает неверную температурную зависимость для ширины линии. Вычисления ширин линии, которые проделал Мицушима (см. табл. 54), основываются на адиабатическом типе теории столкновений. Из сравнения результатов, полученных Блини и Пенроузом, Мицушима, Маргенау и Андерсоном, следует, что при самых различных предположениях наблюдается приблизительное совпадение с экспериментальными результатами. Однако, в случаях когда приобретает значение вращательный резонанс, ширины линий, вычисленные Андерсоном, более точны, чем полученные Маргенау или Мицушима.

Анализ вопроса об уширении линий аммиака в присутствии других газов проводится совершенно аналогично при условии, что возмущающая молекула является симметричным волчком и обладает не слишком большим дипольным моментом (например, CH_3Cl или $CHCl_3$). Результаты подобного рассмотрения хорошо согласуются с экспериментом (Смит и Говард [565], табл. 1). Для NH_3 в табл. 55 приведены ширины линий и эффективные

Таблица 55

Диаметры столкновений и параметры ширины линии 3,3 NH_3 для смесей NH_3 с различными газами[1])

Сталкивающиеся молекулы	Дипольный момент, *дебаи*	$\Delta\nu$, *мггц/мм рт ст*	Эффективный диаметр столкновения b_e, Å	Диаметр столкновения b из кинетической теории, Å
NH_3	1,47	27	13,8	4,43
He	0	1,3	2,4	3,31
Ar	0	1,7	3,7	4,04
H_2	0	3,0	3,1	3,59
N_2	0	3,8	5,5	4,09
O_2	0	2,3	4,3	4,02
CO_2	0	6,8	7,6	4,46
COS	0,720	6,5	7,6	
CS_2	0	6,5	7,7	
HCN	2,96	13	10,0	
ClCN	2,80	16	11,9	
CH_3Cl	1,87	15	11,3	5,14
CH_2Cl_2	1,59	12	10,3	
$CHCl_3$	0,95	20	13,7	
CCl_4	0	5,5	7,2	
SO_2	1,7	12	10,4	

[1]) Данные получены Смитом и Говардом [565]; там, где были известны другие измеренные значения (Вебер [701], Поттер, Башкович и Роуз [670]), приведены средние величины по известным двум значениям. Все значения, по-видимому, соответствуют комнатной температуре.

диаметры столкновений для уширения вследствие давления в присутствии ряда других газов. Во многих случаях эти диаметры столкновений больше, чем те, которые следуют из кинетической теории газов. (Для сравнения последние также указаны в табл. 55.) Это объясняется тем, что для уширения вследствие давления существенны дальнодействующие и слабые взаимодействия, а в кинетической теории учитываются лишь короткодействующие сильные взаимодействия. В тех случаях, когда диаметр столкновений, вызывающих уширение, велик, удается построить сравнительно простую теорию, ибо многими короткодействующими силами можно пренебречь. В случае взаимодействия между одинаковыми молекулами, например NH_3, диаметр столкновений более чем в 3 раза превышает значение, вытекающее из кинетической теории газов, а поперечное сечение больше почти в 10 раз. Преобладание дальнодействующих сил диполь-дипольного взаимодействия в случае взаимодействия между одинаковыми молекулами NH_3 и объясняет успехи теории, в которой пренебрегается другими типами взаимодействий.

Смит и Говард (565) показали, что большой эффективный диаметр столкновений между NH_3 и N_2, CO_2, COS, CS_2 вероятнее всего обусловлен взаимодействием между дипольным моментом NH_3 и квадрупольным моментом этих молекул. Этот тип взаимодействия еще тщательно не исследован, но если считать, что уширение линии 3,3 NH_3 обусловливается квадрупольным моментом Q молекулы примесного газа, то (ср. [565])

$$|Q| = 5{,}3\cdot 10^5 b_e^3 \left(\frac{M_1+M_2}{M_1M_2}\right)^{1/2}. \qquad (13.62a)$$

Здесь M_1 и M_2 — молекулярные веса сталкивающихся молекул. Квадрупольный момент симметричной молекулы определяется по формуле

$$Q = \int \rho\,(3z^2 - r^2)\,dv\,, \qquad (13.62б)$$

где ρ — плотность заряда в точке z, r в молекуле. Начало координат выбрано в центре масс, а z - направление оси симметрии молекулы. Это определение обычно используется в молекулярной теории, но оно отличается от выражения для ядерных квадрупольных моментов множителем, равным величине заряда электрона.

Для некоторых молекул в табл. 56 приведены значения молекулярных квадрупольных моментов, определенные по влиянию, которое они оказывают на уширение линии 3,3 аммиака (Смит и Говард [565], Хилл и Смит [625]).

Таблица 56

Квадрупольные моменты некоторых молекул[1])

Молекула	b, 10^{-8} *см* (кинетическая теория)	b, 10^{-8} *см* (по уширению линии 3,3 NH_3)	Q', 10^{-26} CGSE
N_2	4,09	6,0	1,5
O_2	4,02	4,18	$<0,55$
NO	3,90	5,64	1,4
CO	3,96	5,97	1,6
CO_2	4,46	7,59	3,1
COS		7,56	2,9
CS_2		7,72	3,1
N_2O	4,35	9,1	4,4
HCN		10,0	7,7
ClCN		11,9	11,5
C_2H_2		8,79	5,3
C_2H_4	4,79	6,67	2,3
C_2H_6	4,86	5,64	$<1,3$

[1]) Q' — эффективный квадрупольный момент вращающейся молекулы. Для линейной молекулы $Q' = Q/2$, где Q определяется выражением (13.62б).

Приведенные в таблице значения непосредственно измерены для вращающейся молекулы. В то же время теоретический расчет [на основе равенства (13.62)] молекулярных квадрупольных моментов для известной или постулированной молекулярной структуры ведется в предположении, что молекула неподвижна. Усредненный по вращению эффективный квадрупольный момент при классическом рассмотрении вращения линейной молекулы составляет половину того значения, которое соответствует неподвижной молекуле. При изучении уширения вследствие давления такое классическое усреднение обычно вполне удовлетворительно, так как обычно преобладают состояния возмущающей молекулы с высоким J, для которых классическое приближение вполне пригодно. Иногда, главным образом в молекулярной теории, молекулярный квадрупольный момент определяется как половина той величины, которая приведена здесь.

Оценки молекулярных квадрупольных моментов, полученные на основе данных о молекулярных структурах и связях, согласуются с измеренными значениями (Гринхоу и Смит [622]).

При столкновениях между NH_3 и H_2, He или Ar может приобретать значение взаимодействие типа квадруполь — индуцированный диполь [ср. (13.60)]. Довольно значительный дипольный момент у NH_3 может индуцировать дипольный момент у атомов He или Ar, который в свою очередь будет оказывать *обратное действие на квадрупольный момент молекулы* NH_3. *Отметим, что* такое взаимодействие важнее, чем обратная реакция индуцированного диполя на диполь NH_3. Объясняется это свойствами симметрии взаимодействия диполь — индуцированный диполь, которые таковы, что это взаимодействие не вызывает инверсионных переходов и оказывает малое воздействие на инверсионный спектр (Андерсон [456]). Взаимодействие квадру-

поль — индуцированный диполь более существенно, так как симметрия его такова, что это взаимодействие вызывает инверсионные переходы. К сожалению, квадрупольный момент NH_3 точно не известен. Оценки этого квадрупольного момента и применение выражений (13.59) и (13.60) показали, что диаметры столкновений и для уширения линия 3,3 NH_3 в смеси с газами H_2, He, Ar и O имеют приблизительно величину, которую и следовало ожидать для этого типа взаимодействия [456]. Отметим, что эти диаметры столкновений не превышают диаметров, вытекающих из газокинетической теории (ср. табл. 55), так что могут приобретать значение другие типы короткодействующих взаимодействий, как, например, тип 8 табл. 52.

§ 10. УШИРЕНИЕ ВСЛЕДСТВИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ОДИНАКОВЫМИ ЛИНЕЙНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Исследованию уширения вследствие взаимодействия между одинаковыми линейными молекулами в инфракрасной области спектра было уделено много внимания. В частности, достаточно полно изучено диполь-дипольное взаимодействие типа ориентирующего взаимодействия Кеезома при адиабатических столкновениях, которые преобладают в инфракрасной области. Почти с той же полнотой был исследован и вращательно-резонансный тип взаимодействий, также имеющий существенное значение в инфракрасных спектрах рассматриваемых молекул (Маргенау [103], Фоли [170]).

Адиабатическое приближение для столкновений в сверхвысокочастотном диапазоне не совсем удовлетворительно. Вероятно, можно считать, что в этом диапазоне вращательный резонанс не имеет существенного значения, так как при комнатной температуре наиболее сильно заселены состояния с высокими значениями J ($J \approx 30$), а в сверхвысокочастотный диапазон попадают переходы лишь с низким значением J. Вследствие этого вероятность столкновения молекулы, совершающей переход с поглощением высокочастотной энергии, с другой молекулой, у которой J отличается на единицу, очень мала, и, следовательно, такие столкновения мало влияют на ширину линии. Однако малая длительность столкновений между молекулами (10^{-12} *сек*) несколько облегчает возникновение вращательного резонанса. В самом деле, если длительность столкновения равна τ *сек*, то неопределенность в значении энергетического уровня лежит в пределах $h/2\pi\tau \approx 5$ *см*$^{-1}$ и все уровни в этом интервале оказываются в резонансе с уровнем, который мы исследуем. Для молекулы OCS, для которой $B = 0{,}2$ *см*$^{-1}$, первые пять уровней по J подвергают вращательно-резонансному уширению нижний вращательный уровень. Число молекул, энергии которых достигают значения, вызывающего резонансное уширение, возрастает с увеличением J.

Эти качественные выводы были подтверждены измерениями ширин линий OCS, выполненными Джонсоном и Слэгером [763]; они обнаружили, что ширины линий возрастают с увеличением J. Этого и следовало ожидать, так как число молекул внутри резонансного интервала тем больше, чем выше значение J. Относительное возрастание с увеличением J происходит быстрее при низких температурах, так как максимум заселенности сдвигается к более низким J. Для молекул OCS и BrCN Смит, Лэкнер и Волков [1201] вычислили диаметры столкновений, оказавшиеся в хорошем соответствии с экспериментальными наблюдениями. При вычислениях рассматривались взаимодействия между данным вращательным состоянием и всеми другими, которые можно считать резонансными вращательными состояниями. Для перехода $J = 3 \leftarrow 2$ в BrCN теоретический диаметр столкновения равен 19,3 Å, а экспериментальное значение равно 19,0 Å. Такое же хорошее совпадение получено в недавно выполненных Андерсоном [1137] измерениях на OCS.

В настоящее время не имеется полной теории уширения сверхвысокочастотных линий вследствие диполь-квадрупольного взаимодействия и ориентирующих сил Кеезома. Однако влияние ориентирующих сил Кеезома было рассмотрено приближенно на основе адиабатических теорий (Фоли [170], Мицушима [325, 425, 528, 661]).

Ориентирующие силы Кеезома на основе теории Андерсона трудно поддаются оценке вследствие сложности вычисления матричных элементов. Если все же желательно определить средние значения диагональных элементов квадрата матрицы взаимодействия, то некоторые представления о них могут быть получены из рассмотрения обычного среднего линейного значения энергии, вычисление которого значительно проще, и которое равно

$$(W_{dd})_{\text{ср.}} = \frac{2\mu^4}{3Br^6} \frac{J_1(J_1+1)+J_2(J_2+1)}{(J_1+J_2)(J_1+J_2+2)(J_1-J_2-1)(J_1-J_2+1)} \quad (13.63)$$

где μ — постоянный дипольный момент, B — вращательная постоянная, J_1 и J_2 — вращательные квантовые числа двух сталкивающихся молекул и r — расстояние между ними. Наибольшее значение имеют столкновения молекул с большими квантовыми числами J_2, т. е. столкновения при $J_2 \gg J_1$. Для этого случая

$$(W_{dd})_{\text{ср.}} = \frac{\mu^4}{3r^6 E_{J_2}},$$

где E_{J_2} — вращательная энергия сталкивающейся молекулы, которую приближенно можно заменить на kT:

$$(W_{dd})_{\text{ср.}} = \frac{\mu^4}{3kTr^6}. \quad (13.64)$$

Среднее значение диполь-квадрупольного взаимодействия равно (Смит и Говард [565])

$$(W_{dq})_{\text{ср.}} = \frac{1}{3}\frac{\mu Q_e}{r^4}. \quad (13.65)$$

При многих типичных столкновениях энергии взаимодействия W_{dd} и W_{dq} сравнимы по величине. Однако для малых дипольных моментов и больших диаметров столкновений могут преобладать дальнодействующие диполь-квадрупольные взаимодействия. Для молекулы OCS при диаметре столкновений $b_e = 7{,}6$ Å и $Q = 0{,}6 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2} дипольный момент μ должен достигать величины 2 *дебая*, чтобы W_{dd} стало равным W_{dq}. Но так как дипольный момент OCS равен только 0,7 *дебая*, то, по-видимому, будет преобладать диполь-квадрупольное взаимодействие. Для молекул, дипольный момент которых достигает величины 2 или 3 *дебая*, обычно наиболее существенное значение имеют диполь-дипольное ориентирующее взаимодействие Кеезома. В то время как дипольные моменты могут быть легко измерены, квадрупольные моменты до сих пор могут быть лишь грубо оценены из рассмотрения структуры молекулы (Ласетре и Дин [408]) или из изучения влияния этих молекул на расширение линий аммиака вследствие давления. Смит и Говард [565], исследуя влияние на уширение линии 3,3 NH_3, оценили квадрупольные моменты некоторых молекул, чтобы в дальнейшем применить полученные результаты для вычисления уширения линии за счет диполь-квадрупольного взаимодействия одинаковых молекул в этих газах. Было достигнуто довольно хорошее совпадение с экспериментом.

§ 11. ШИРИНА ЛИНИЙ КИСЛОРОДА

Спектр кислорода необычен, так как дипольный момент этой молекулы равен нулю. Вследствие этого спектр состоит из чрезвычайно узких линий. В связи с важностью выяснения условий распространения радиоволн в атмо-

сфере еще на первых этапах развития радиоспектроскопии были проделаны измерения ширин линий чистого кислорода и кислорода в воздухе (Берингер [156], Ван-Флек [264], Ламонт [323], Стрендберг, Менг и Ингерсол [442], Гокхоул и Стрендберг [615]). Полуширина сверхвысокочастотных линий кислорода равна ~ 2 *мгц* на каждый миллиметр ртутного столба и в первом приближении не зависит от вращательных квантовых чисел (Андерсон, Смит и Горди [713], Артман и Гордон [715, 846]). Все это вместе с теоретическими оценками величин различных взаимодействий свидетельствует о том, что ширина этих линий обусловлена главным образом короткодействующими силами отталкивания, которые обеспечивают перенос кинетической энергии [846]. Хотя эти силы очень быстро уменьшаются с расстоянием, все же для расстояний, превышающих газокинетический диаметр в 1,5 раза, они остаются еще достаточно большими, чтобы вызывать вращательные переходы (обладающие малыми энергиями) и быть причиной наблюдаемого уширения линий.

§ 12. ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ ЛИНИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Простейшую модель процесса столкновения можно представить в виде соударения двух «жестких» молекул с определенными связями; при этом поперечное сечение соударений оказывается независимым от скорости молекул. Число молекул при данном давлении обратно пропорционально температуре, а их скорость пропорциональна корню квадратному из температуры, так что

$$\Delta\nu \sim nv\sigma \sim \frac{1}{\sqrt{T}}\,.$$

Экспериментально показано, что ширина линии аммиака при постоянном давлении приблизительно пропорциональна $1/T$ [565] и что поперечное сечение соударения зависит от скорости; это противоречит результатам, вытекающим из предложенной выше модели. Таким образом, необходима более совершенная модель столкновений. Медленная молекула дольше находится вблизи возмущающей молекулы и испытывает более сильное возмущение, чем быстрая молекула.

Для внутримолекулярного потенциала, пропорционального $1/r^n$, можно легко получить зависимость поперечного сечения соударения от скорости молекул. Мерой возмущения для такого потенциала будет матричный элемент $(a\,|\,P\,|\,b)$, квадрат которого равен вероятности вызванного столкновением перехода. Из равенства (13.49) вытекает

$$(a\,|\,P\,|\,b) = \frac{\text{const}}{b^{n-1}v}\,. \tag{13.66}$$

Параметр столкновения b будет эффективным диаметром столкновения b_e, когда столкновение настолько сильное, что оказывает влияние на ширину линии, или, другими словами, приводит к критическому значению величины $(a\,|\,P\,|\,b)$. Из равенства (13.66)

$$b_e^{n-1} \sim \frac{1}{v}\,.$$

Отсюда параметр ширины линии равен

$$\Delta\nu \sim nvb_e^2 \sim nv^{1-2/(n-1)}.$$

Напомним, что средняя скорость пропорциональна $T^{1/2}$ и n пропорционально T^{-1}, так что

$$\Delta\nu \sim T^{-(n+1)/2\,(n-1)}. \tag{13.67}$$

Для $n=3$ (в случае аммиака) $\Delta\nu \sim T^{-1}$; для $n=6$ $\Delta\nu = T^{-0,7}$. Если T возрастает в 2 раза, $\Delta\nu$ изменяется в 0,5 или соответственно в 0,62 раза.

Проделав точные измерения температурной зависимости ширины линии, можно судить о характере сил взаимодействия молекул. При этом измерения ширин линий следует проводить с очень высокой точностью.

Когда становятся существенными резонансные столкновения между молекулами, то от температуры зависит также и измеряемый диаметр столкновений. Это обусловлено тем, что с температурой меняется распределение молекул по вращательным или другим квантовым состояниям. Для перехода $J = 2 \leftarrow 1$ молекулы OCS параметр ширины линии $\Delta\nu$ пропорционален $T^{-0,9}$ (Фини, Лэкнер, Мозер и Смит [1035]), а поэтому диаметр столкновения, как следует из равенства (13.67), пропорционален $T^{-0,2}$. Выше было показано, что эта температурная зависимость диаметра столкновений наполовину обусловлена изменениями в дипольном взаимодействии первого порядка (в резонансном дипольном взаимодействии) [1035].

§ 13. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ

В выражение для максимальной интенсивности сверхвысокочастотной линии [равенство (13.19)] температура входит через параметры $\Delta\nu$, kT, N и f, где f — относительное число молекул в нижнем состоянии перехода, а N — число молекул в 1 $см^3$. Выше было показано, что при фиксированном давлении $\Delta\nu$ изменяется с температурой как $T^{-1/2}$ для коротко-действующих сил и как T^{-1} для дальнодействующих сил. Если предположить, что $\Delta\nu \sim T^{-1}$, то из равенства (1.77) вытекает, что для двухатомной, или линейной, молекулы интенсивность в зависимости от T меняется как

$$\gamma_{\text{макс.}} \sim \frac{1}{T^2}. \tag{13.68}$$

Для симметричного волчка из равенства (3.52) следует, что

$$\gamma_{\text{макс.}} \sim \frac{1}{T^{1/2}}.$$

В этих выражениях температурная зависимость в основном объясняется изменениями в распределении Больцмана, согласно которому нижние вращательные состояния наиболее полно заселены при низких температурах. Изменение населенности колебательных состояний не учитывалось, хотя населенность колебательных состояний изменяется с температурой, однако в большинстве случаев этим изменением можно пренебречь, так как колебательные частоты настолько высоки, что все молекулы находятся в основном колебательном состоянии.

Интенсивность линий поглощения линейной молекулы или молекулы типа симметричного волчка в основном колебательном состоянии всегда увеличивается при понижении температуры, пока значительно не уменьшается давление паров. В случае молекул типа асимметричного волчка при сверхвысокочастотных переходах между вращательными уровнями с высокой энергией или при переходах, включающих возбужденные колебательные состояния, понижение температуры либо приводит к уменьшению интенсивности, либо вообще не влияет на ее величину.

§ 14. ВЫСОКИЕ ДАВЛЕНИЯ

С точки зрения влияния на ширину линий давление называется высоким, если столкновения между более чем двумя молекулами становятся достаточно частыми. В таких случаях ширина линии уже не пропорциональна давлению, ибо число эффективных столкновений, которым подвергается одна

молекула, не пропорционально концентрации молекул. Для молекул с большим диаметром столкновений давление оказывается «высоким» уже при 0,5 *атм*. Например, при давлении 1 *атм* среднее расстояние между молекулами составляет около 30 Å. Для молекул NH_3 эта величина только в 2 раза превышает эффективный диаметр столкновений. Для других газов, таких, как O_2, которые имеют очень маленький диаметр столкновений, давление 1 *атм* можно считать «низким». При высоком давлении нельзя непосредственно применять теории столкновений, так как в них учитываются лишь двойные столкновения, которые к тому же должны происходить через значительные промежутки времени. В этом случае более точны статистические теории, ибо поглощающая молекула подвержена почти непрерывному внешнему воздействию. Однако до сих пор не удалось построить количественной теории уширения линии при высоких давлениях.

Спектр аммиака был исследован для давлений вплоть до нескольких атмосфер (Блини и Пенроуз [278], Смит [343], Блини и Лоубсер [467], Нетеркот, Клейн, Лоубсер и Таунс [797], Бернбаум и Меррит [860]). При этом было обнаружено, что вблизи максимума поглощения форма линии совпадает с формой Ван-Флека — Вайскопфа, но ν_0, вероятно, уменьшается при увеличении давления. Для давлений, равных или превышающих 2 *атм*, $\Delta\nu$ при возрастании давления увеличивается медленнее, чем по линейному закону, и наилучшее совпадение происходит при $\nu_0=0$. Сдвиг ν_0 пропорционален скорее квадрату, а не первой степени давления, как можно было бы ожидать из теорий, учитывающих фазовые сдвиги. Естественно, что из теории диабатических столкновений вытекает вообще отсутствие подобного сдвига. Качественное объяснение наблюдаемого сдвига было предложено Андерсоном [366] и Маргенау [420]. Они показали, что при малых межмолекулярных расстояниях (что обычно имеет место при высоких давлениях) возмущения достаточно велики, чтобы вызвать изменения в молекулярных волновых функциях, а следовательно, и в правилах отбора. В сильном поле молекула описывается одной из волновых функций ψ_{+K} или ψ_{-K}, а не комбинациями этих функций $\psi=\psi_{+K}\pm\psi_{-K}$, как в слабом поле. Иначе говоря, инверсия подавляется, а атом азота удерживается полем на одной из сторон от плоскости расположения атомов водорода. Разрешенными остаются только переходы с изменениями ориентации, т. е. переходы с изменением на единицу магнитного квантового числа. Частоты этих переходов значительно меньше инверсионной частоты. При давлении 1 *атм*, когда этот эффект можно уже наблюдать экспериментально, взаимодействие между дипольными моментами превышает инверсионное расщепление, поэтому приближение «сильного поля» остается справедливым в течение почти 50% всего времени наблюдения. Однако значение этого явления и интерпретация формы линии при высоких давлениях были выяснены Нетеркотом и Петерсом [534] на основании измерений в инфракрасной области.

§ 15. ЭФФЕКТ НАСЫЩЕНИЯ

Хорошо известный закон Ламберта утверждает, что слои вещества равной толщины поглощают одинаковое количество энергии излучения, проходящего через это вещество. Из закона Ламберта следует, что интенсивность излучения, прошедшего через поглощающую среду, уменьшается по экспоненциальному закону:

$$I=I_0e^{-\gamma x}, \tag{13.69}$$

где γ — константа.

В оптических спектрах отклонения от закона Ламберта обычно связаны с немонохроматичностью излучения, отдельные частотные компоненты которого поглощаются в различной степени. В сверхвысокочастотном диапазоне вследствие эффекта насыщения закон Ламберта не оправды-

вается даже для монохроматического излучения. Объясняется это тем, что интенсивность излучения можно сделать настолько большой, что молекулы, поглотившие энергию, не будут успевать достаточно быстро отдавать поглощенную энергию; γ будет зависеть от I.

Пусть n_0 молекул в единице объема находятся в основном состоянии и n_1 — в возбужденном состоянии. Между этими двумя состояниями могут происходить сверхвысокочастотные переходы. Пользуясь рассуждениями, проведенными при выводе равенства (13.19), можно написать, что

$$\gamma = \frac{8\pi^2}{3ch}(n_0 - n_1)|\mu_{01}|^2 \frac{\nu(1/2\pi\tau)}{(\nu-\nu_0)^2+(1/2\pi\tau)^2}, \tag{13.70}$$

где один из членов равенства (13.19), описывающий «резонанс на отрицательной частоте», исключен, так как он становится совершенно несущественным при низких давлениях, при которых наблюдается эффект насыщения.

Если отсутствует сверхвысокочастотное излучение, то между n_0 и n_1 посредством механизма столкновений устанавливается равновесное распределение

$$n_0 = n_1 e^{-h\nu/kT}. \tag{13.71}$$

Если $1/t_{01}$ и $1/t_{10}$ представляют собой соответственно вероятности того, что какая-либо молекула в течение 1 *сек* под действием столкновения перейдет из состояния 0 в состояние 1 или из состояния 1 в состояние 0, то при равновесии в отсутствие излучения имеем

$$\frac{n_0}{t_{01}} = \frac{n_1}{t_{10}}. \tag{13.72}$$

Если излучение с интенсивностью I (в квантах в секунду на единицу площади поперечного сечения) поглощается веществом с коэффициентом поглощения γ, то новое условие равновесия должно быть записано в виде

$$\frac{n_0}{t_{01}} + I\gamma = \frac{n_1}{t_{10}}. \tag{13.73}$$

Из формул (13.71) и (13.72) следует равенство $1/t_{01} = (1 - h\nu/kT)/t_{10}$, и если предположить, что $h\nu/kT$ мало, то уравнение (13.73) переходит в следующее:

$$(n_0 - n_1) - n_0\frac{h\nu}{kT} + I\gamma t_{10} = 0$$

или

$$n_0 - n_1 = n_0\frac{h\nu}{kT} - I\gamma t, \tag{13.74}$$

где для простоты записи t_{10} заменено на t.

Если объединить (13.74) и (13.70), то

$$\gamma = \frac{8\pi^2}{3ch}\left(n_0\frac{h\nu}{kT} - I\gamma t\right)|\mu_{01}|^2\nu\frac{1/2\pi\tau}{(\nu-\nu_0)^2+(1/2\pi\tau)^2} \tag{13.75}$$

или

$$\gamma = \gamma_0\left(1 - \frac{I\gamma kTt}{n_0 h\nu}\right). \tag{13.76}$$

Здесь γ_0 — коэффициент поглощения при очень малой интенсивности I. Если I очень велико, то $\gamma \ll \gamma_0$ и величина, заключенная в скобки в выражении (13.76), стремится к нулю; вследствие этого для большого потока излучения

$$\gamma \approx \frac{n_0 h\nu}{IkTt}. \tag{13:77}$$

Это равенство, записанное в форме

$$\gamma I \approx \frac{n_0}{t}\frac{h\nu}{kT},$$

просто эквивалентно утверждению, что полное число квантов, поглощенных в единицу времени, должно быть равно скорости, с которой энергия этих квантов с помощью механизма столкновений может преобразовываться в кинетическую энергию.

Из (13.75) вытекает следующая зависимость для γ:

$$\gamma = \frac{8\pi^2 n_0}{3ckT}|\mu_{01}|^2\nu^2 \frac{1/2\pi\tau}{(\nu-\nu_0)^2 + (1/2\pi\tau)^2 + \frac{8\pi^2 t}{3ch}|\mu_{01}|^2\nu I\,(1/2\pi\tau)}. \qquad (13.78)$$

Итак, вследствие насыщения γ на всех частотах уменьшается. Наиболее заметен этот эффект, конечно, вблизи максимума поглощения при $\nu = \nu_0$. Изменение формы линии заключается лишь в том, что максимальная интенсивность уменьшается в

$$\frac{1}{1+\frac{8\pi^2|\mu_{01}|^2\nu It}{3ch}2\pi\tau}$$

раз, а полуширина увеличивается в

$$\sqrt{1+\frac{8\pi^2|\mu_{01}|^2\nu It 2\pi\tau}{3ch}} \qquad (13.79)$$

раз. Отметим, что подобный же результат получен и при более строгом квантовомеханическом рассмотрении этого вопроса (Карплус и Швингер [318], Снайдер и Ричардс [344]).

При высоких давлениях насыщение обычно не наблюдается. Оно становится заметным лишь при условии, что

$$\frac{8\pi^2|\mu_{01}|^2\nu It 2\pi\tau}{3ch} \approx 1.$$

Так как t и τ обратно пропорциональны числу столкновений в 1 *сек*, то интенсивность излучения I, при которой наблюдается насыщение, оказывается пропорциональной квадрату давления. Экспериментально насыщение часто становится заметным при достаточно низких давлениях, при которых ширины линий меньше 1 *мгц* (Таунс [191]), а поток мощности достигает величин порядка 1 *мвт/см*^{2}. Естественно, что эффект насыщения определяет нижний предел ширин сверхвысокочастотных линий. Чтобы получить очень узкие линии, интенсивность излучения должна быть малой.

При изучении насыщения каждая зеемановская (или штарковская) компонента должна исследоваться отдельно. Хотя все компоненты имеют близкие значения частоты, однако их матричные элементы различаются, вследствие чего некоторые компоненты достигают насыщения значительно легче, чем другие (Карплус [316]). Однако эффекты насыщения приближенно можно описать с помощью некоторого среднего матричного элемента $|\mu_{10}|^2$ для всего перехода.

Исследования эффекта насыщения позволяют определить значение $1/t$, т. е. скорость, с которой молекулы совершают переходы под влиянием столкновений. Как уже было показано, в случае аммиака каждое столкновение (в пределах точности измерения), влияющее на ширину линии, будет вызывать переходы (Таунс [191], Блини и Пенроуз [277], Карплус [315, 316]). Этот результат согласуется с уже проделанным анализом преобладания диабатических столкновений.

Эффект насыщения часто можно использовать также для оценок матричного элемента $|\mu_{01}|^2$. Интенсивность линии зависит не только от $|\mu_{01}|^2$ (дипольного матричного элемента), но и от числа молекул в основном состоянии, из которого происходят переходы. Как можно видеть из (13.78) или (13.79), насыщение зависит не от числа молекул в основном состоянии, а от матричного элемента перехода. Таким образом, относительная легкость достижения насыщения двух различных линий позволяет судить об относительных величинах матричных элементов их дипольных моментов.

§ 16. УШИРЕНИЕ ЛИНИИ ВСЛЕДСТВИЕ СТОЛКНОВЕНИЙ СО СТЕНКАМИ

Если молекула ударяется о стенку резонатора или волновода, в который заключен исследуемый газ, то процесс поглощения прерывается.

Уширение вследствие столкновений со стенками можно довольно точно описать, если предположить, что форма линии, обусловленная столкновениями со стенками, в точности совпадает с формой, обусловленной столкновениями между молекулами, т. е. что

$$\gamma = \frac{\gamma_{\text{макс.}}(\Delta\nu)^2}{(\nu-\nu_0)^2+(\Delta\nu)^2}. \tag{13.80}$$

Параметр ширины линии здесь определяется равенством $\Delta\nu = 1/2\pi\tau$, где τ — время между столкновениями, которое можно оценить на основе кинетической теории газов (см., например, Кнудсен [583]). Число молекул, ударяющихся каждую секунду о поверхность площадью A, равно

$$n = \frac{1}{4}N\bar{v}A. \tag{13.81}$$

Здесь N — число молекул в 1 $см^3$ газа; $\bar{v}$ — средняя скорость молекулы, равная $4(RT/2\pi M)^{1/2}$; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура и M — молекулярный вес. Отсюда число столкновений в 1 *сек* определяется выражением

$$n = NA\left(\frac{RT}{2\pi M}\right)^{1/2}. \tag{13.82}$$

Полное число молекул в поглощающей ячейке равно NV, где V — объем ячейки. Таким образом, среднее время между столкновениями молекулы равно

$$\tau = \frac{NV}{NA(RT/2\pi M)^{1/2}} = \frac{V}{A}\left(\frac{2\pi M}{RT}\right)^{1/2}, \tag{13.83}$$

так что

$$\Delta\nu = \frac{A}{V}\left(\frac{RT}{8\pi^3 M}\right)^{1/2}. \tag{13.84}$$

При 300° К имеем

$$\Delta\nu = 1{,}00\cdot 10^4\,\frac{A}{V}M^{-1/2}. \tag{13.85}$$

Например, для аммиака, находящегося в волноводной ячейке, у которой расстояние между штарковским электродом и противолежащей стенкой равно 4 *мм*, а все остальные размеры волновода значительно больше, имеем $\Delta\nu = 12$ *кгц*.

Данош и Гешвинд [874] проделали более строгое исследование уширения вследствие столкновений со стенками. Ими было показано, что в этом случае форма линии очень близка к лорентцевой, а ширина линии при-

близительно на 10% больше ширины, полученной ранее при менее строгом рассмотрении.

Если становятся значительными уширения линии, обусловленные эффектом Допплера и столкновениями, то полная ширина линии дается выражением (см. таблицы в книге Борна [51а])

$$\Delta\nu \approx [(\Delta\nu_{\text{допл.}})^2 + (\Delta\nu_{\text{столкн.}})^2]^{1/2}. \qquad (13.86)$$

Уширение, обусловленное столкновениями со стенками, обычно значительно меньше, чем уширение вследствие давления. В случае необходимости уширение вследствие столкновений со стенками всегда можно уменьшить, применяя достаточно большую поглощающую ячейку.

§ 17. СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В НЕПОЛЯРНЫХ ГАЗАХ

Неполярные газы обычно не поглощают сверхвысокочастотную энергию. Однако если молекулы такого газа способны в достаточной степени поляризоваться, то во время столкновений может появиться некоторый дипольный момент. При высоких давлениях молекулы испытывают большое число столкновений, поэтому наблюдается заметное поглощение. Такое зависящее от давления поглощение обнаружили у CO_2 Бернбаум, Мэриотт и Уейкер [1011]. Наблюдаемое поглощение приблизительно пропорционально квадрату давления и достигает $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ на длине волны 3,3 *см* при давлении 45 *атм* и температуре 25° С.

Глава 14

ТЕХНИКА СВЕРХВЫСОКИХ ЧАСТОТ И ЭЛЕМЕНТЫ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ЦЕПЕЙ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ПОЛЯ И ВОЛНЫ

Несмотря на то, что сантиметровые волны были получены еще Герцем, они долгое время не находили широкого применения. Были установлены интересные особенности волн, имеющих длину, сравнимую с размерами лабораторных приборов (от 1 до 1000 *мм*), однако ввиду отсутствия подходящих генераторов их изучение было сопряжено с большими трудностями.

В начале второй мировой войны благодаря разработке клистронов, магнетронов и волноводной техники стало возможным широкое применение радиолокации для военных целей. Выполнение обширной программы соответствующих исследований привело к введению и разработке почти всей техники сверхвысоких частот, применяемой в настоящее время в радиоспектроскопии. Состояние техники сверхвысоких частот к концу войны наиболее полно описано в серии книг (28 томов), выпущенной Массачусетским технологическим институтом[1]). После войны появилось большое число теоретических и экспериментальных работ в области сверхвысоких частот. Многие из них нашли отражение в книгах, перечисленных в списке, приведенном в конце главы.

Основы техники сверхвысоких частот много раз были подробно описаны, поэтому здесь основное внимание уделено случаям, типичным для радиоспектроскопии. В дальнейшем мы будем часто обращаться к монографиям, в которых достаточно полно рассматривается тот или иной вопрос, а не к оригинальным работам.

Устройства, размеры которых сравнимы с длиной волны, обычно нельзя рассматривать с точки зрения теории цепей с сосредоточенными постоянными. В то же время сверхвысокочастотные устройства редко бывают столь велики по сравнению с длиной волны, что можно было бы пользоваться приближением геометрической оптики. Большинство сверхвысокочастотных приборов приходится рассматривать с точки зрения общей электродинамики.

Поведение волн любого участка электромагнитного спектра можно объяснить на основе уравнений Максвелла и уравнений квантовой механики, которые необходимы для понимания взаимодействия между полем излучения и веществом. В гауссовых единицах (для сравнения с единицами MKS см., например, Смайт [566]) уравнения Максвелла имеют следующий вид:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi \mathbf{i}}{c} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \tag{14.1}$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \tag{14.2}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \tag{14.3}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho, \tag{14.4}$$

---

[1]) Все книги этой серии выпущены в русском переводе издательством «Советское радио».—*Прим. ред.*

где $\mathbf{H}$ — магнитное поле, $\mathbf{B}$ — магнитная индукция, $\mathbf{E}$ — электрическое поле, $\mathbf{D}$ — электрическая индукция, $\mathbf{i}$ — электрический ток, ρ — плотность заряда, ∇ — оператор вида $\mathbf{a}(\partial/\partial x)+\mathbf{b}(\partial/\partial y)+\mathbf{c}(\partial/\partial z)$, $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$ — единичные векторы, направленные по осям x, y и z соответственно. К этим уравнениям должны быть добавлены соотношения, характеризующие свойства вещества:

$$\mathbf{E}=\tau\mathbf{i}, \tag{14.5}$$

$$\mathbf{B}=\mu\mathbf{H}, \tag{14.6}$$

$$\mathbf{D}=\varepsilon\mathbf{E}, \tag{14.7}$$

где τ — сопротивление, μ — магнитная проницаемость, ε — диэлектрическая постоянная. Из этих семи уравнений могут быть получены следующие важные соотношения:

плотность энергии электрического поля равна $\varepsilon\mathbf{E}^2/8\pi$;

плотность энергии магнитного поля равна $\mu\mathbf{H}^2/8\pi$;

поток энергии из некоторого объема, ограниченного поверхностью S, равен $(c/4\pi)\int\limits_S[(\mathbf{E}\times\mathbf{B})/\mu]\,ds$.

Величина $(c\mathbf{E}\times\mathbf{B})/4\pi\mu$ называется вектором Пойнтинга и обычно рассматривается как вектор потока энергии через единицу поверхности, хотя, строго говоря, он может использоваться только при интегрировании по замкнутой поверхности. Для анизотропных, ферромагнитных и сегнетоэлектрических материалов соотношения (14.5)—(14.7) заменяются более сложными выражениями. Кроме того, при детальном изучении взаимодействия поля излучения и вещества выявляется много случаев, когда τ, μ и ε уже нельзя рассматривать как постоянные величины. Однако при исследовании общих свойств распространения сантиметровых волн мы будем считать τ, μ и ε постоянными для данного вещества.

Если среда не содержит свободных зарядов, то, взяв ротор от уравнений (14.1) и (14.2) и учтя (14.3)—(14.7), получим следующие волновые уравнения:

$$\nabla^2\mathbf{E}=\frac{4\pi\mu}{c^2\tau}\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t}+\frac{\mu\varepsilon}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2}, \tag{14.8}$$

$$\nabla^2\mathbf{B}=\frac{4\pi\mu}{c^2\tau}\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}+\frac{\mu\varepsilon}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{B}}{\partial t^2}. \tag{14.9}$$

Решение уравнения (14.8) для электрического поля $\mathbf{E}$ будет удовлетворять уравнениям Максвелла, если оно сопряжено с соответствующим решением уравнения (14.9) для магнитного поля и если оно удовлетворяет уравнению (14.4) и граничным условиям. Соответствующее решение для $\mathbf{B}$ может быть получено из решения для $\mathbf{E}$ с помощью уравнения (14.2).

Рассмотрим те решения уравнений (14.8) и (14.9), которые представляют волну с определенной частотой $\nu=\omega/2\pi$, распространяющуюся вдоль оси z. Подставим выражение для электрического поля в виде $E=E_0e^{j(\omega t-\gamma z)}$ в уравнение (14.8) (здесь $j=\sqrt{-1}$). Волновое уравнение (14.8) будет удовлетворено, если

$$\gamma=\pm\sqrt{\frac{\mu\varepsilon}{c^2}\omega^2-\frac{4\pi\mu}{c^2\tau}j\omega}. \tag{14.10}$$

Это равенство записано в комплексной форме, обычно используемой в теории электричества. Физический смысл имеют действительные части этих выражений.

Если постоянная распространения γ является действительным положительным числом, то волна распространяется в положительном направлении оси z без затухания. Если γ — величина отрицательная, то направлением распространения будет отрицательное направление оси z. Если

$\gamma = j\alpha + \beta$ — величина комплексная, то $E = E_0 e^{j(\omega t - \beta z) - \alpha z}$ представляет собой волну, экспоненциально возрастающую или убывающую. Из закона сохранения энергии следует, что волна должна затухать при распространении и, следовательно, α и β должны иметь противоположные знаки. Исключительный случай имеет место в лампе бегущей волны или в генераторной лампе, где к распространяющейся волне извне подводится энергия.

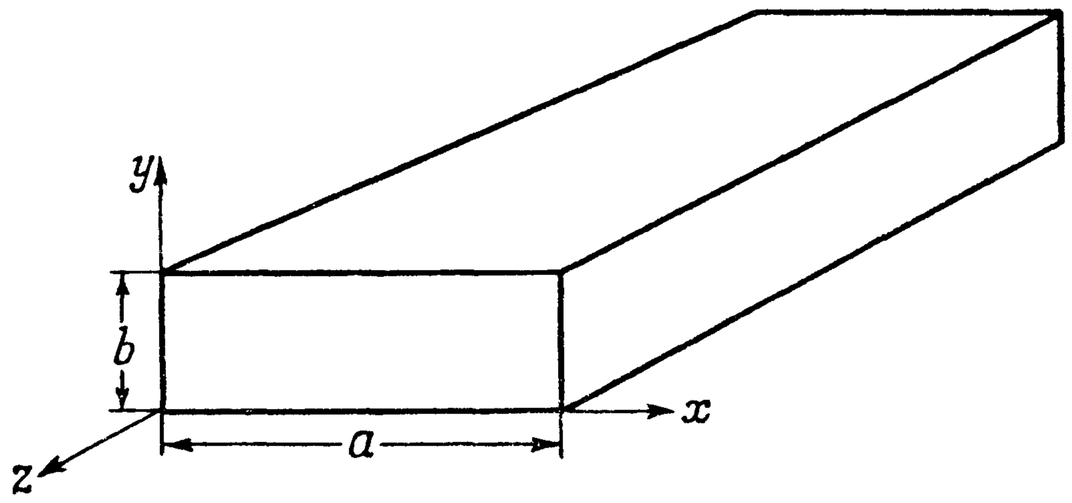
Когда волна распространяется в диэлектрике (сопротивление τ очень велико), постоянная распространения $\gamma = \pm \omega/c \sqrt{\mu\varepsilon}$ — величина действительная, при этом волна не затухает, а показатель преломления среды равен $\sqrt{\mu\varepsilon}$. Если волна распространяется в проводнике (сопротивление τ мало), то обычно $4\pi/\tau \gg \varepsilon\omega$ и первым членом под корнем в равенстве (14.10) можно пренебречь, так что $\gamma = \pm \sqrt{2\pi\mu\omega/c^2\tau}\ (1-j)$. Такая постоянная распространения соответствует очень сильно затухающей волне, ибо E уменьшается в e раз на расстоянии

$$\delta = \sqrt{\frac{c^2\tau}{2\pi\mu\omega}}. \tag{14.11}$$

Благодаря большому затуханию эта волна заметна лишь вблизи поверхности проводника; величина δ называется толщиной скин-слоя, так как определяет глубину проникновения волны в металл. В случае хорошего проводника для сверхвысокочастотного диапазона $\delta = 10^{-3}$ *см* или меньше.

§ 2. ВОЛНОВОДЫ

Покажем теперь с помощью полученных соотношений, что электромагнитные волны определенной длины распространяются в полых прямоугольных металлических трубах — волноводах. Фиг. 82 иллюстрирует



Фиг 82 Прямоугольный волновод

выбор системы координат. В этих координатах граничные условия для абсолютно проводящих стенок имеют следующий вид:

$$E_x = 0 \text{ при } y = 0 \text{ и при } y = b, \tag{14.12}$$

$$E_y = 0 \text{ при } x = 0 \text{ и при } x = a. \tag{14.13}$$

Для совершенного диэлектрика (бесконечное сопротивление) внутри волновода $\tau = \infty$ и волновое уравнение принимает вид

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\mu\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}. \tag{14.14}$$

Будем искать решение этого уравнения в виде бегущей волны без продольной составляющей электрического поля, удовлетворяющее граничным условиям:

$$\begin{aligned} E_x &= -E_0 \frac{k_y}{k_x} \cos k_x x \cdot \sin k_y y e^{+j(\omega t - \gamma z)}, \\ E_y &= E_0 \sin k_x x \cdot \cos k_y y\ e^{+j(\omega t - \gamma z)}. \\ E_z &= 0. \end{aligned} \tag{14.15}$$

Волновое уравнение удовлетворяется, если

$$k_x^2 + k_y^2 + \gamma^2 = \frac{\mu\varepsilon\omega^2}{c^2} = \left(\frac{2\pi}{\lambda_0}\right)^2, \tag{14.16}$$

где λ_0 — длина волны в неограниченном диэлектрике. Из граничных условий при $x = a$ и $y = b$ вытекает, что

$$k_x = \frac{m\pi}{a}, \quad k_y = \frac{n\pi}{b}; \tag{14.17}$$

здесь m и n — целые числа, тогда

$$\gamma = 2\pi \sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} - \left(\frac{m}{2a}\right)^2 - \left(\frac{n}{2b}\right)^2}. \tag{14.1 }$$

Для волн, у которых λ_0 достаточно мало, γ — действительная величина и волна распространяется. Волны более длинные по волноводу не распространяются, так как при λ_0, большей чем критическая длина волны, обозначаемая через λ_{0c}, γ будет мнимой величиной. Критическая длина волны определяется следующим равенством:

$$\frac{1}{\lambda_{0c}^2} = \frac{m^2}{(2a)^2} + \frac{n^2}{(2b)^2}. \tag{14.19}$$

Длина волны в волноводе λ_g связана с постоянной распространения соотношением

$$\lambda_g = \frac{2\pi}{\gamma} = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{m\lambda_0}{2a}\right)^2 - \left(\frac{n\lambda_0}{2b}\right)^2}} = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{0c}}\right)^2}}. \tag{14.20}$$

Когда λ_0 приближается к критической длине волны, λ_g стремится к бесконечности. Для более коротких волн λ_g уменьшается и постепенно приближается к λ_0, если обе эти величины много меньше λ_{0c}.

Сравним поведение в полой трубе низкочастотных радиоволн, а также оптических и сантиметровых волн. Для распространения низкочастотных радиоволн необходимо два изолированных проводника. Эти волны не могут распространяться по одиночному проводнику (волноводу), так как длина волны больше критической. Сантиметровые волны могут распространяться в волноводе, причем их распространение в значительной степени определяется граничными условиями на стенках, т. е. сантиметровые волны «приспосабливаются» к волноводу. В случае оптических волн стенки играют сравнительно меньшую роль, так как поля быстро меняются с расстоянием и граничные условия в трубе обычных размеров удовлетворяются без труда. Труба диаметром 1 *см* для световых волн почти эквивалентна свободному пространству.

Как уже было отмечено, из равенства (14.20) вытекает, что для λ_0, немного меньшего λ_{0c}, γ очень мала и, следовательно, длина волны, измеренная вдоль оси z, очень велика. Так как фазовая скорость равна ω/γ, то она может быть очень велика и всегда больше фазовой скорости в свободном пространстве $c/\sqrt{\mu\varepsilon}$. Из принципа относительности вытекает, что групповая скорость не может превосходить $c/\sqrt{\mu\varepsilon}$. Можно показать, что групповая скорость определяется равенством $v_g = (c/\sqrt{\mu\varepsilon})(\lambda_0/\lambda_g)$ и всегда меньше $c/\sqrt{\mu\varepsilon}$; она приближается к этому значению, когда $\lambda_0 \ll a$, т. е. для очень коротких волн.

Для рассмотренных типов волн $E_z = 0$, т. е. электрическое поле чисто поперечное. Эти волны обозначаются как TE_{mn}-волны (поперечные электрические). Равенства (14.15) дают составляющие **E**; составляющие **H**

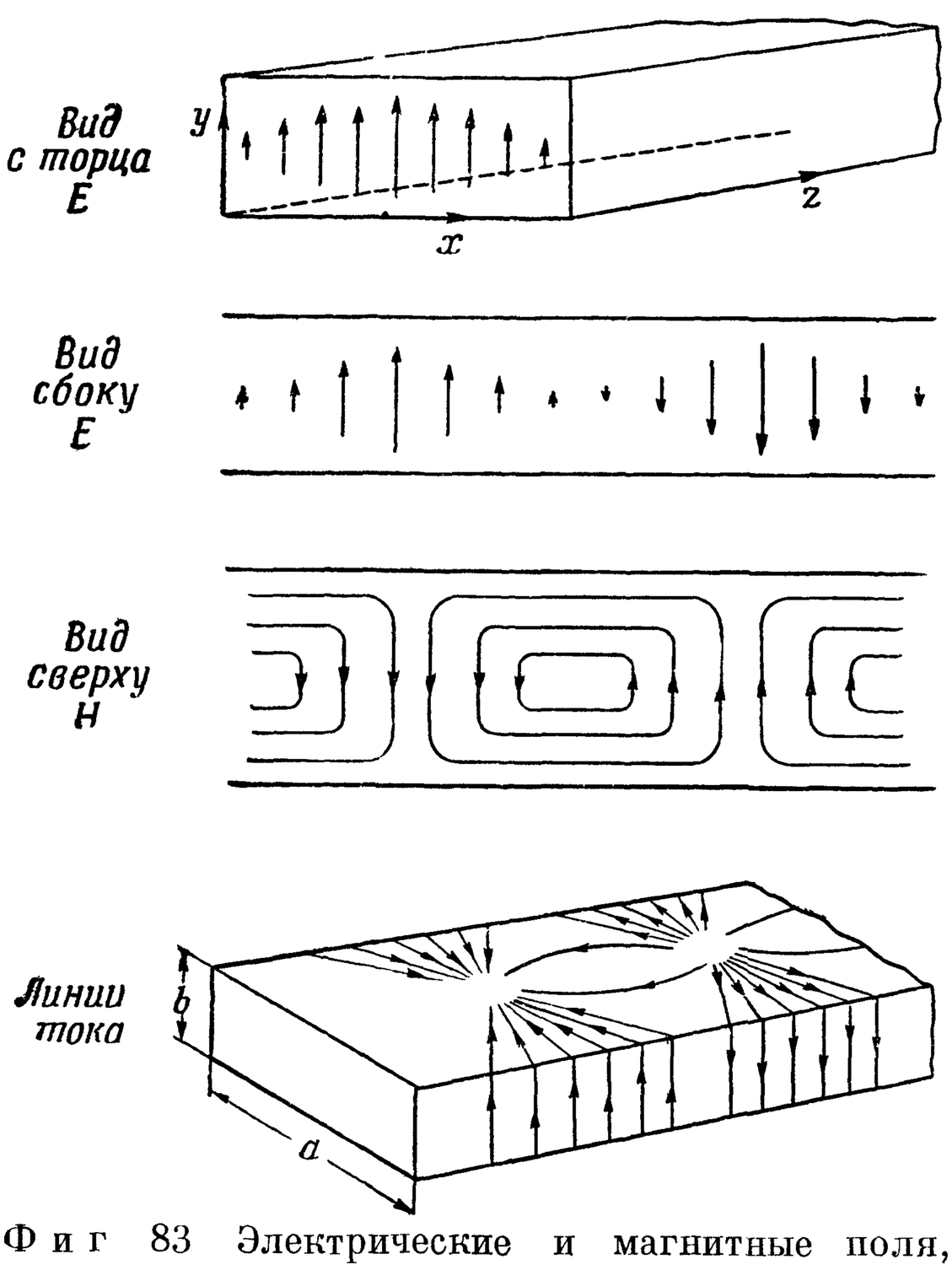
могут быть получены из (14.15) и (14.12) и имеют вид

$$H_x = -\frac{c\gamma}{\mu\omega} E_0 \sin k_x x \cos k_y y e^{j(\omega t-\gamma z)},$$
$$H_y = -\frac{c\gamma k_y}{\mu\omega k_x} E_0 \cos k_x x \sin k_y y e^{j(\omega t-\gamma z)}, \qquad (14.21)$$
$$H_z = \frac{cj(k_x^2+k_y^2)}{\mu\omega k_x} E_0 \cos k_x x \cos k_y y e^{j(\omega t-\gamma z)},$$

где $k_x = m\pi/a$, $k_y = n\pi/b$, $k_x^2 + k_y^2 + \gamma^2 = \mu\varepsilon\omega^2/c^2$, а m и n — целые числа. Для любого прямоугольного волновода с размерами $a > b$ типом волны, который может распространяться при наименьшей частоте или наибольшей длине волны, будет тип TE_{mn} при $m=1$ и $n=0$. Он известен как TE_{10}, или главный тип. Это основной (и почти единственный) тип волн, используемый в сантиметровых линиях передачи и радиоспектроскопии.

Полная система уравнений поля для главного типа волн может быть записана в виде

$$E_x = 0,$$
$$E_y = E_0 \sin k_x x e^{j(\omega t-\gamma z)},$$
$$E_z = 0, \qquad (14\ 22)$$
$$H_x = -\frac{c\gamma}{\mu\omega} E_0 \sin k_x x e^{j(\omega t-\gamma z)},$$
$$H_y = 0,$$
$$H_z = \frac{cjk_x}{\mu\omega} E_0 \cos k_x x e^{j(\omega t-\gamma z)}.$$



Фиг 83 Электрические и магнитные поля, а также токи в стенках прямоугольного волновода; волна типа TE_{10} (Поллард и Стартевант [330])

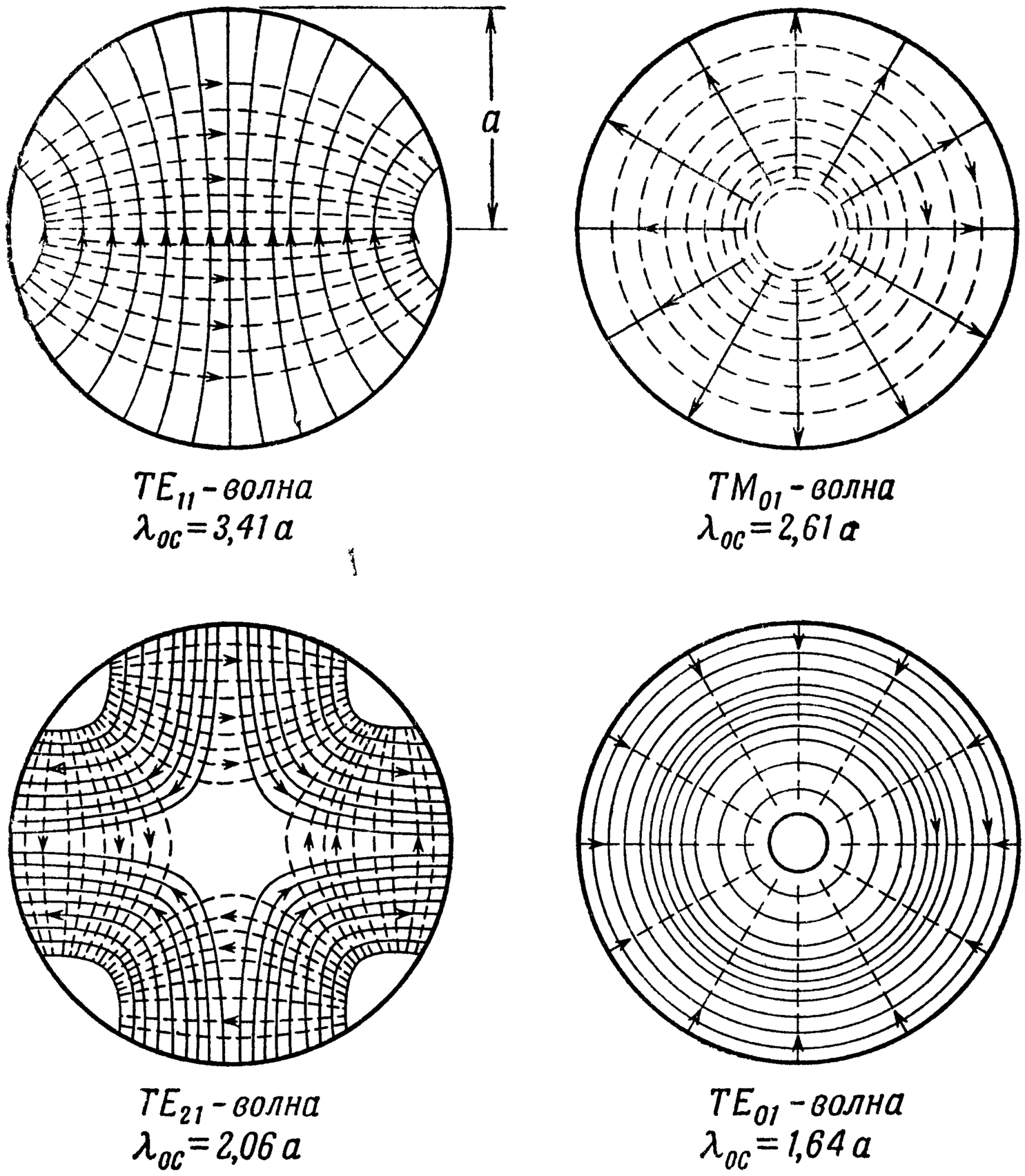
Во всех случаях, кроме волны, близкой к критической, H_z значительно меньше H_x и можно считать, что электрический и магнитный векторы перпендикулярны направлению распространения и распространяются по волноводу в фазе. В действительности же H_z ни в коем случае нельзя пренебрегать, представим волну главного типа в виде двух плоских волн, последовательно отражающихся от стенок волновода и движущихся зигзагообразно вдоль оси z. Скорость, с которой мощность распространяется в волноводе, уменьшается соответственно зигзагообразному движению плоских волн.

На фиг. 83 показаны мгновенные значения электрического поля и токов в стенках прямоугольного волновода для TE_{10}-волн. Магнитные поля, которые также можно получить из волновых уравнений, изображены пунктиром. Токи в стенках в каждой точке перпендикулярны магнитному полю

Существуют и другие типы волн, удовлетворяющие волновому уравнению и граничным условиям, причем некоторые из них имеют только поперечную составляющую магнитного поля, последние обозначаются как TM-волны. Каждый тип указывается значками аналогично TE-волнам. Критическая длина волны для них также дается равенством (14.20), но m и n при этом должны быть больше нуля, так что ни одна волна

типа TM не имеет такой длинной критической волны, как главный тип TE.

Сантиметровые волны могут распространяться также по круглым цилиндрическим волноводам. Характер распространения определяется следующим граничным условием: электрическое поле у стенок должно быть перпендикулярно стенкам волновода. В этом случае существуют также как TE-, так и TM-волны, причем для характеристики поля употребляют еще два дополнительных индекса. Первый индекс характеризует число максимумов поля, приходящихся на угол 180°, измеренный в плоскости, перпендикулярной оси цилиндра. Второй индекс указывает число максимумов



Фиг. 84. Электрические и магнитные поля в круглых волноводах.
——— электрическое поле, – – – – магнитное поле.

между центром и стенкой волновода. Поля для некоторых типов волн в круглом волноводе изображены на фиг. 84, где также приведены значения критических длин волн. Как и в прямоугольном волноводе, λ_g связано с λ_0 и λ_{0c} равенством (14.20), т. е.

$$\lambda_g = \frac{\lambda_{0c}}{\sqrt{1-(\lambda_0/\lambda_{0c})^2}}\,.$$

Используются все эти типы волн, однако в большинстве радиоспектроскопов применяются TE_{01}-волны в прямоугольном волноводе. Этот тип волн имеет то преимущество, что при соответствующем размере волновода никакой другой тип волн распространяться не может. Кроме того, в центре широкой стороны волновода токи равны нулю, и, следовательно, не нарушая

конфигурации поля, можно сделать продольный разрез волновода. Наконец, электрическое поле всегда перпендикулярно широкой стороне, поэтому, не искажая поля, внутрь волновода можно поместить металлическую пластину параллельно широкой стороне.

§ 3. ЗАТУХАНИЕ

Если стенки волноводов изготовлены из латуни, меди или серебра, то они являются достаточно хорошим приближением к идеальному проводнику для того, чтобы можно было использовать рассмотренные выше распределения полей в волноводе. Однако очевидно, что распространение волны будет сопровождаться некоторой потерей мощности, так как в стенках текут токи. Эти потери дают небольшую мнимую добавку к постоянной распространения γ; эту добавку можно достаточно точно определить, если предположить, что поля в волноводе соответствуют идеально проводящим стенкам, и вычислить омические потери, обусловленные токами в стенках.

Граничные условия на поверхности идеального проводника требуют, чтобы **H** было параллельно поверхности. Рассмотрим некоторую малую площадку стенки волновода, на которой амплитуду магнитного поля можно считать постоянной. Тогда решение уравнения (14.9) внутри проводящей стенки (аналогично решению для **E** в проводящей среде) будет следующее:

$$H_y = H_{0y} e^{j(\omega t - z/\delta) - z/\delta}, \tag{14.23}$$

где $\delta = \sqrt{c^2\tau/2\pi\mu\omega}$ — толщина скин-слоя. Для меди $\delta = 3{,}8 \cdot 10^{-5}\sqrt{\lambda}$, причем δ и λ даны в сантиметрах. Система координат выбрана так, что ее начало находится на поверхности, ось y направлена по полю **H** для данного малого элемента поверхности, где **H** постоянно, а ось z направлена перпендикулярно и внутрь стенки.

Так как в проводнике $\partial\mathbf{D}/\partial t \approx 0$, то из уравнения (14.1) следует

$$\mathbf{i} = \frac{c}{4\pi} \nabla \times \mathbf{H}$$

или

$$i_x = \frac{c}{4\pi\delta}(1+j) H_{0y} e^{j(\omega t - z/\delta) - z/\delta}. \tag{14.24}$$

Потери мощности вследствие омического сопротивления на единицу объема будут равны $(i_R^2)_{\text{ср.}}\tau$ или $^1/_2\, ii^*\tau$, где i_R — действительная часть выражения (14.24). Интегрируя по z от 0 до ∞, получаем потери на единицу площади:

$$\frac{\text{Потери мощности}}{\text{Площадь}} = \int_0^\infty \frac{ii^*}{2}\tau\, dz = \frac{c^2\tau}{32\pi^2\delta} H_{0y}^2 = \frac{\mu\nu\delta}{8} H_{0y}^2, \tag{14.25}$$

где ν — частота. Последнее выражение имеет простой смысл. Среднее значение энергии магнитного поля, отнесенное к единице площади поверхности проводника, за каждые полпериода будет приблизительно равно $(\mu H_{0y}^2/8\pi)\delta$, так как $\mu H_{0y}^2/8\pi$ — плотность энергии у металлической поверхности, а δ — глубина проникновения поля. Если бы вся энергия, связанная с магнитным полем, рассеивалась в металле каждые полпериода, то величина потери мощности на единицу площади была бы равна

$$2\nu \frac{\mu H_{0y}^2}{8\pi}\delta,$$

что примерно совпадает с (14.25). Таким образом, энергию электромагнитного поля, проникающего в металл, можно рассматривать как потери за каждые полпериода.

Если поведение какой-либо составляющей высокочастотного поля описывается формулой $E = E_0 e^{j(\omega t - \beta z) - (\alpha/2) z}$, где α и β — действительные величины, то постоянная $\alpha/2$ иногда называется постоянной затухания. Она измеряется в неперах на единицу длины. В большинстве случаев постоянной затухания называется величина α, так как мощность или энергия, связанная с волной, пропорциональна квадрату напряженности поля, т. е. $P = P_0 e^{-\alpha z}$. Постоянная затухания α дается в единицах, обратных длине, например в обратных сантиметрах. Она может быть определена путем вычисления текущей по волноводу мощности и потерь на единицу длины

$$\alpha = \frac{\int_{S_1} \frac{\mu v \delta}{8} H_{S_1}^2 \, dS_1}{\int_{S_2} \frac{c}{4\pi\mu} \mathbf{E} \times \mathbf{B} \, d\mathbf{S}_2}. \qquad (14.26)$$

Здесь H_{S_1} — составляющая **H** у поверхности волновода, S_1 — площадь поверхности стенок волновода единичной длины, S_2 — поперечное сечение волновода (перпендикулярное направлению потока мощности).

Вычисление α для TE_{10}-волн в серебряном волноводе при условии, что длина волны достаточно далека от критической, дает

$$\alpha = \frac{3{,}384 \cdot 10^{-4}}{a^{3/2}} \left\{ \frac{(a/2b)(2a/\lambda_0)^{3/2} + (2a/\lambda_0)^{-1/2}}{[(2a/\lambda_0)^2 - 1]^{1/2}} \right\} \; см^{-1}, \qquad (14.27)$$

где a — больший, b — меньший поперечные размеры волновода в сантиметрах, λ_0 — длина волны в свободном пространстве (в сантиметрах). Чтобы получить потери в децибеллах на сантиметр, α из (14.27) нужно умножить на 4,343.

Для других металлов затухание пропорционально корню квадратному из сопротивления и описывается формулой, аналогичной (14.27). Для медного волновода затухание, вычисленное по формуле (14.27), нужно умножить на 1,05; для золота множитель равен 1,26, а для латуни 2,08.

При критической частоте затухание, даваемое этим выражением, бесконечно велико; для несколько больших частот оно сильно уменьшается. Большого затухания вблизи критической длины волны следует ожидать, учитывая эквивалентность волны в волноводе двум плоским волнам, распространяющимся зигзагообразно. В случае длины волны, близкой к критической при распространении на одну длину волны, волны много раз отразятся от стенок и, следовательно, произойдут значительные потери мощности. Затухание имеет минимум на более высокой частоте и затем растет пропорционально частоте. Для обычного медного волновода «K-диапазона» с внутренними размерами $10{,}6 \times 4{,}3$ *мм* формула (14.25) дает $\lambda_0 = 1{,}25$ *см*: $\alpha = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$ *см*$^{-1}$ или $\alpha = 0{,}48$ *дб/м*. Измеренное затухание благодаря несовершенству поверхности примерно на 20 — 100% больше (Рэджан [334], стр. 117, 191). Аналогичные выражения могут быть получены для других типов волн и других видов волноводов, причем затухание будет того же порядка величины и со сходной зависимостью от частоты. Исключение составляют TE_{01}-волны в круглом волноводе, для которых затухание неограниченно уменьшается с ростом частоты. Если с ростом частоты размеры волновода уменьшаются пропорционально длине волны, то затухание увеличивается как $a^{-3/2}$ или $\lambda_0^{-3/2}$. Если же размеры волновода не меняются, то затухание возрастает с уменьшением длины волны как $\lambda_0^{-1/2}$. Поэтому в миллиметровом диапазоне волн часто употребляются волноводы, размеры которых значительно больше критических, ибо они обладают меньшим затуханием. Для длин волн, бóльших критических ($\lambda_0 > \lambda_{0c}$), затухание характеризуется формулой $\alpha = 54{,}6 \, [1/\lambda_{0c}^2 - 1/\lambda_0^2]^{1/2}$ (α измеряется в децибел-

лах на единицу длины); сопротивление волновода реактивное. Для длин волн, больших критической ($\lambda_0 > \lambda_{0c}$), отрезки волновода иногда применяются как калиброванные аттенюаторы.

§ 4. ОТРАЖЕННЫЕ ВОЛНЫ В ВОЛНОВОДАХ

Отраженные волны возникают, когда волна в волноводе встречает какую-либо неоднородность. Такой неоднородностью может быть изменение размера волновода, изгиб или скрученность или же какое-нибудь препятствие. Исследование отражения в общем случае очень сложно, так как неоднородности могут возбудить высшие типы волн как отраженных, так и проходящих. Однако задача значительно упрощается, если при рассматриваемой длине волны в волноводе могут распространяться волны лишь только одного типа. Тогда, как и в случае низкочастотной линии передачи, отраженная волна может быть только такого же типа, что и падающая. Использование аналогии между длинной линией и волноводом с одним типом волны очень удобно благодаря простоте теории длинных линий.

Линия передачи обычно состоит из двух параллельных проводников, по каждому из которых течет ток. Кроме того, ток течет и между проводниками благодаря или искусственно введенной проводимости или неизбежной емкости между проводниками и утечки. Пусть последовательное сопротивление линии на единицу длины будет T, а параллельное сопротивление на единицу длины — S, тогда (см. Слетер [130], гл. I) мгновенное значение тока в любой точке линии на расстоянии z дается выражением

$$i = i_0 \exp\left(j\omega t \pm \sqrt{\frac{T}{S}}\, z\right), \tag{14.28}$$

где $i_0 e^{j\omega t}$ — ток в точке $z = 0$. Разность потенциалов V между проводниками в любой точке равна произведению сопротивления утечки, отнесенного к единице длины, на ток, текущий по этому сопротивлению. Последний равен $-di/dz$, ибо параллельный ток — это ток потерь; следовательно,

$$V = \mp \sqrt{TS}\, i. \tag{14.29}$$

Волновое сопротивление длинной линии определяется как $Z = V/i$. Если волна распространяется в положительном направлении оси z ($i = i_0 e^{j\omega t - \sqrt{T/S}\, z}$, то $Z = \sqrt{TS}$, однако при распространении в отрицательном направлении оси z сопротивление Z не равно $-\sqrt{TS}$. Волновое сопротивление обычно считается положительным для обоих направлений, а $V = Zi$ предполагается положительным для волны, идущей в положительном направлении оси z, и $V = -Zi$ отрицательным для обратного направления распространения волны.

Если длинная линия не имеет потерь, то T — чисто индуктивное сопротивление и может быть записано в виде $T = j\omega L$, а S — чисто емкостное сопротивление, равное $S = 1/j\omega C$. Следовательно, $Z = \sqrt{L/C}$ и

$$i = i_0 e^{j(\omega t \pm \gamma z)}, \tag{14.30}$$

где $\gamma = \sqrt{LC}$ — постоянная распространения. Это выражение показывает, что распространение электромагнитных волн в длинной линии имеет много общего с распространением в волноводе или в свободном пространстве.

Теперь рассмотрим распространение волны тока в неоднородной линии, состоящей из двух длинных линий с волновыми сопротивлениями Z_0 и Z_1, соединенными, как это показано на фиг. 85. В месте соединения длинных линий ток и напряжение могут быть определены как со стороны одной линии, так и со стороны другой, причем мы должны получить одинаковые результаты. Таким образом, ток или равен алгебраической сумме токов падающей i_1 и отражен-

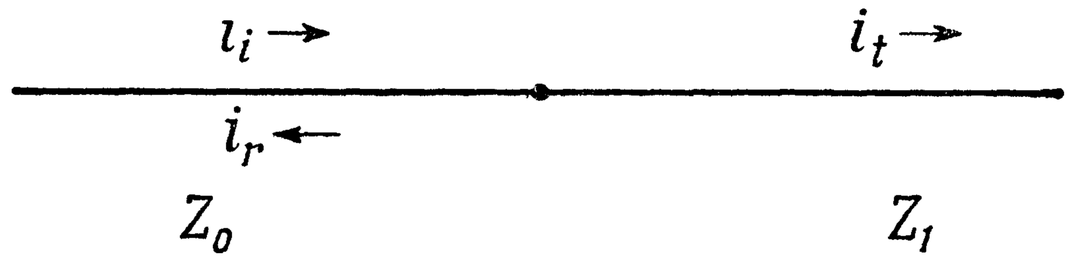
ной i_r волн или же равен прошедшей волне i_t. Следовательно, при $z=0$

$$i_i - i_r = i_t \tag{14.31}$$

и

$$i_i Z_0 + i_r Z_0 = i_t Z_1, \tag{14.32}$$

где индексы i, r и t обозначают соответственно токи падающей, отраженной и прошедшей волн. Напомним, что в уравнении (14.32) для волны,



Фиг. 85. Схема, иллюстрирующая токи при соединении линии с волновыми сопротивлениями Z_0 и Z_1.

идущей на фиг. 85 вправо, $V=iZ$, а для идущей влево $V=-iZ$. Решая уравнения (14.31) и (14.32) относительно i_t и i_r при $z=0$, получаем

$$i_t = \frac{2Z_0}{Z_1+Z_0}\, i_i, \tag{14.33}$$

$$i_r = \frac{Z_1-Z_0}{Z_1+Z_0}\, i_i. \tag{14.34}$$

В любой точке z слева от соединения сопротивление может быть определено как отношение напряжения к току

$$Z = \frac{V}{i} = \frac{i_i Z_0 + i_r Z_0}{i_i - i_r} = \frac{Z_0\left(e^{-j\gamma z} + \dfrac{Z_1-Z_0}{Z_1+Z_0}\, e^{+j\gamma z}\right)}{e^{-j\gamma z} - \dfrac{Z_1-Z_0}{Z_1+Z_0}\, e^{+j\gamma z}} =$$

$$= Z_0\left[\frac{-\operatorname{sh} j\gamma z + \dfrac{Z_1}{Z_0}\operatorname{ch} j\gamma z}{\operatorname{ch} j\gamma z - \dfrac{Z_1}{Z_0}\operatorname{sh} j\gamma z}\right]. \tag{14.35}$$

Отметим, что для точек, находящихся слева от $z=0$, z — величина отрицательная. Если $Z_1=Z_0$, то из выражения (14.34) видно, что отраженная волна отсутствует. Обычно указанное условие стремятся выполнить, так как при этом происходит максимальная передача мощности и в линии отсутствуют стоячие волны.

Если длинная линия справа от $z=0$ представляет собой просто короткое замыкание ($Z_1=0$) и γ — действительная величина, то из (14.35) вытекает, что $Z=-Z_0 j \operatorname{tg}\gamma z$ и, следовательно, импеданс меняется от 0 до ∞ при изменении z от 0 до $-\pi/2\gamma$. Таким образом, короткое замыкание при $z=0$ эквивалентно разомкнутой линии в точке $z=-\pi/2\gamma$ (или $-\lambda/4$) и сопротивление с изменением z периодически меняется между значениями нуль и бесконечность. Если же в линии слева от $z=0$ имеются потери, то γ имеет мнимую часть ($\gamma = j\alpha/2+\beta$), амплитуда периодического изменения сопротивления уменьшается и на некотором расстоянии от $z=0$ Z приближается к постоянному значению Z_0.

Использование понятия длинной линии очень удобно, так как выражение (14.35) позволяет вычислить эффект от разрыва линии в любой точке, если известна постоянная распространения γ. Таким образом, любой разрыв может быть представлен как эквивалентное сопротивление в данной точке или же в любой другой точке линии.

При исследовании распространения сантиметровых волн по волноводам понятие сопротивления и соответствующие формулы также очень полезны. Но так как в этом случае имеется только один проводник и на разных поверхностях волновода плотность тока различна, то однозначно определить понятие тока и напряжение трудно. Хотя понятие сопротивления может быть введено не единственным образом, тем не менее обычно оно определяется как отношение напряженностей электрического и магнитного полей в некоторой точке волновода. Во введении понятия волнового сопротивления нет большой необходимости. В качестве Z_0 может рассматриваться любая постоянная, а другие сопротивления, например возникающие вследствие препятствий в волноводе, могут быть отнесены к Z_0, так как выражение (14.35) содержит только отношения Z/Z_0 и Z_1/Z_0. Нарушение однородности, обусловленное быстрым изменением диэлектрических свойств волновода, удобно рассматривать как быстрое изменение сопротивления; при этом характеристики отраженных волн даются формулой (14.34).

При быстром изменении размеров волновода отраженную волну описать довольно трудно, так как она зависит от формы неоднородности. Поля вблизи неоднородности сложны, они могут быть представлены как сумма волны главного типа и волн высших типов. Если же волны высших типов распространяться в данном волноводе не могут, то на расстоянии одной-двух длин волн от неоднородности падающая и отраженная волны будут волнами только главного типа. Как и в случае длинной линии, эти волны в месте неоднородности могут быть выражены через эффективные сопротивления, что позволяет затем вычислить поля во всем волноводе. Вблизи самой неоднородности присутствуют волны высших типов и этот метод неприменим. Трудности возникают также в случае, когда имеются две неоднородности на расстоянии друг от друга порядка полуволны, так что волны высших типов, возникающие на одной неоднородности, могут достигнуть другой, не успев полностью затухнуть. Если в рассматриваемом волноводе могут распространяться волны нескольких высших типов, то каждому типу соответствует своя постоянная распространения и свое сопротивление, обусловленные неоднородностью. Таким образом, понятие сопротивления делается почти бесполезным. Более того, при отражении могут возникнуть типы волн, которых не было в первоначальной волне.

Во многих случаях необходимо уменьшить отражения от мест соединения линий, для чего сопротивление в месте соединения должно быть равно волновому сопротивлению линии. На низких частотах это может быть сделано с помощью простого трансформатора. Линия длиной в четверть волны с волновым сопротивлением Z', включенная между линиями с сопротивлениями Z_0 и Z_1, также может являться согласующим трансформатором. Если соединение Z' с Z_1 расположено в точке $z=0$ и Z' имеет длину четверть волны в отрицательном направлении оси z, то сопротивление такой системы будет $Z=(Z')^2/Z_1$ [см. (14.35)]. Если мы стремимся сделать Z равным Z_0 (чтобы избежать отражений), то необходимо, чтобы $Z'=\sqrt{Z_1Z_0}$. Отражения могут быть устранены с помощью других типов «трансформаторов». В общем случае для согласования линий передач необходимы два независимых элемента настройки (например, длина и волновое сопротивление вспомогательной линии).

Во многих случаях для исследования поведения сантиметровых волн на неоднородностях может быть использован другой метод, основанный на простых идеях интерференции и дифракции. Так, например, работу четвертьволнового трансформатора, описанного выше, можно рассматривать как наложение двух отраженных волн. Эти волны имеют одинаковые амплитуды, так как отношения волновых сопротивлений, соответствующие двум отражающим неоднородностям, равны. Они имеют противоположные фазы

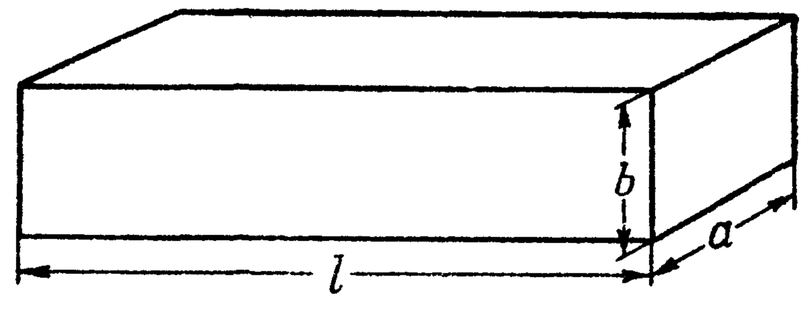
и, следовательно, взаимно компенсируются, так как длина пути для одной на полволны больше (2 раза по четверти волны), чем для другой. Здесь использован тот же принцип, что и в «просветленной» оптике, где слой материала с коэффициентом преломления, средним между коэффициентами преломления воздуха и стекла толщиной в четверть волны, дает две компенсирующиеся волны или «согласует сопротивления».

Часто удобно иметь трансформатор, дающий малые отражения в широком диапазоне частот. Работа четвертьволнового трансформатора, как и многих других согласующих устройств, довольно критична к величине отношения длины волны к некоторым линейным размерам, и, следовательно, он не может применяться в очень широком диапазоне частот. Однако если осуществлено любое изменение размеров волновода или сопротивления настолько плавное, что на расстоянии длины волны происходит малое относительное изменение параметров, то такой отрезок волновода представляет собой трансформатор сопротивлений и имеет примерно одинаковые характеристики в широком диапазоне частот. Легко видеть, что постепенное изменение сопротивления, как, например, в длинном плавном переходе от одного размера волновода к другому, дает очень малое отражение мощности, потому что для любой отражающей точки плавного перехода может быть найдена другая точка на расстоянии в четверть волны и отраженные от этих двух точек волны взаимно компенсируются.

Еще одним важным методом уменьшения отражений является применение аттенюаторов. Из равенства (14.35) следует, что если в линии имеется поглощение, то ее сопротивление при увеличении z приближается к волновому. Это обусловлено тем, что любая отраженная волна вследствие поглощения затухает. Короткий участок волновода с большим затуханием дает тот же эффект. Такая секция обычно помещается между клистроном и волноводом с целью уменьшить обратное воздействие на клистрон отраженных в волноводе волн.

§ 5. ОБЪЕМНЫЕ РЕЗОНАТОРЫ

В пространстве, ограниченном металлическими стенками, могут возникать электромагнитные колебания некоторой длины волны, характер которых определяется граничными условиями. Рассмотрим, например, отрезок прямоугольного волновода, закрытого на концах плоскими проводящими пластинами (фиг. 86). Граничные условия на боковых стенках будут удовлетворены для любых волн типа TE_{mn} при условии, что длина волны достаточно мала и возможно распространение. Если длина волновода l, а длина данного типа волны в волноводе λ_g, то граничные условия при $z=0$ и $z=l$ заключаются в том, чтобы $E_x=0$ и $E_y=0$. Из (14.15) вытекает, что эти условия будут удовлетворены, если $e^{j(\omega t-\gamma l)}=\pm e^{j\omega t}$ или $\gamma l=\pi p$, где p — целое число. Так как $\gamma=2\pi/\lambda_g$, то



Фиг. 86. Прямоугольный объемный резонатор.

$$p=\frac{2l}{\lambda_g}. \tag{14.36}$$

Это как раз то соотношение, которого следовало бы ожидать для волны, отраженной от конца волновода с изменением фазы на 180° и образовавшей стоячую волну. Чтобы при $z=0$ и $z=l$ были узлы, в волноводе должно укладываться целое число полуволн.

Из равенств (14.36) и (14.20) можно получить значение λ_0, при котором в данном резонаторе имеет место резонанс

$$l = \frac{p\lambda_g}{2} = \frac{p\lambda_0}{2\sqrt{1-\left(\frac{m\lambda_0}{2a}\right)^2-\left(\frac{n\lambda_0}{2b}\right)^2}}, \tag{14.37}$$

так что

$$\left(\frac{m\lambda_0}{2a}\right)^2+\left(\frac{n\lambda_0}{2b}\right)^2+\left(\frac{p\lambda_0}{2l}\right)^2=1. \tag{14.38}$$

Из этого соотношения может быть определена резонансная длина волны объемного резонатора, если размеры его известны.

Прямоугольные резонаторы используются довольно редко, хотя секция волновода при частичном отражении от каждого конца ведет себя подобно резонатору. Чаще используются цилиндрические объемные резонаторы; их легче и с большей точностью можно изготовить и, кроме того, они удобны для измерения длины волны. Как и в прямоугольном резонаторе, условие резонанса состоит в том, чтобы длина резонатора была кратна $\lambda_g/2$. Как для TE-волн, так и для TM-волн, в цилиндрическом волноводе резонансная длина волны, соответствующая свободному пространству, дается формулой

$$\lambda_0 = \frac{2}{\sqrt{(2x_{mn}/\pi D)^2+(p/L)^2}},$$

где D — диаметр, L — длина резонатора, m — число полупериодов при изменении E_r по углу θ (или H_r для волн типа TM), n — число полупериодов при изменении E_θ по радиусу r (или H_θ для волн типа TM), p — число полупериодов при изменении E_r по оси z (или H_r для волн типа TM), x_{mn} — n-й корень уравнения $J'_m(x)=0$ для волн типа TE или уравнения $J_m(x)=0$ для волн типа TM; здесь $J(x)$ — функция Бесселя.

Таблица 57

Корни функций $J_m(x)$ и $J'_m(x)$

TE-волна	x_{mn}	TM-волна	x_{mn}
$11p$	1,841	$01p$	2,405
$21p$	3,054	$11p$	3,832
$01p$	4,832	$21p$	5,136
$31p$	4,201	$02p$	5,520
$41p$	5,318	$31p$	6,380
$12p$	5,332	$12p$	7,016

В табл. 57 приведены значения некоторых из этих корней. Для типов волн с $p=0$ поле по направлению z не меняется, так что резонансная длина волны зависит не от длины резонатора, а только от его диаметра. Это имеет место только для TM-волн. Для волномеров обычно используется волна типа TE_{01p}. Удобным параметром резонатора является добротность Q, определяемая как отношение:

$$Q = 2\pi \frac{\text{Запасенная энергия}}{\text{Энергия, потерянная за период}} = -2\pi W \frac{\nu\, dt}{dW}. \tag{14.39}$$

Из такого определения добротности следует, что энергия в изолированном резонаторе уменьшается со временем по закону

$$W = W_0 \exp\left(-\frac{\omega t}{Q}\right), \tag{14.40}$$

где W — энергия в момент времени t, а W_0 — начальная энергия при $t=0$. Добротность Q характеризует также остроту резонансного пика, так как ширина резонансной кривой $\Delta\nu$ между точками, где сигнал равен половине максимального, равна

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0}=\frac{1}{Q}, \tag{14.41}$$

причем ν_0 — резонансная частота (Терман [135], стр. 137).

Добротность Q можно вычислить по формуле (14.39) способом, напоминающим тот, который был использован при вычислении затухания в волноводе (Ламонт [515], стр. 73). Так, например, для прямоугольного резонатора с $l=a$ и для волны типа TE_{101} (**E** параллельно стороне b) имеем

$$Q=0{,}71\,\frac{\lambda_0}{\delta}\,\frac{b}{a+2b}, \tag{14.42}$$

где δ — толщина скин-слоя, а λ_0 — длина волны. Так как для меди $\delta=3{,}8\cdot10^{-5}\sqrt{\lambda_0}$ *см*, то кубический резонатор для этого типа волны при $\lambda_0=1$ *см* имел бы значение Q, равное 6200. Такое Q гораздо больше Q, получаемого на соответствующих частотах в контуре с катушками и конденсаторами, однако еще большее Q можно получить в резонаторах другой формы и бóльших размеров (Монтгомери [241], гл. 5 и 6). Вообще говоря, так как запасенная энергия зависит от объема, а потери происходят только в стенках, то Q примерно пропорционально объему резонатора, деленному на площадь его поверхности. Исключение составляет волна типа TE_{01p} в круглом цилиндре при высоких частотах. Для этого типа волны потери в боковых стенках непрерывно уменьшаются с ростом частоты; это может быть использовано для получения очень высоких Q.

§ 6. СВЯЗЬ РЕЗОНАТОРОВ С ВОЛНОВОДОМ

На практике резонатор всегда связан с некоторой сверхвысокочастотной системой. При этом, кроме потерь в стенках, будет иметь место некоторый поток энергии из резонатора в систему и Q будет меньше, чем для полностью изолированного резонатора. Определение добротности остается прежним

$$Q_E=2\pi\,\frac{\text{Запасенная энергия}}{\text{Энергия, потерянная за период}},$$

где в знаменателе стоит полная потеря энергии, а индекс E обозначает, что учтены потери вследствие связи. Значение Q_E можно выразить через «внутреннее» ненагруженное Q_U, учитывающее только потери в стенках, и Q_R «излучения», соответствующее только потерям энергии из резонатора во внешнюю цепь

$$\frac{1}{Q_E}=\frac{1}{Q_U}+\frac{1}{Q_R}. \tag{14.43}$$

Если сверхвысокочастотная цепь имеет реактивный характер, то она может влиять на резонансную частоту резонатора. Обычно такая связь не слишком велика, так что она не вызывает заметных изменений Q или резонансной частоты ([241], гл. 5), однако в некоторых случаях указанное действие связи нужно учитывать.

Связь с резонатором обычно осуществляется через одно или два отверстия в его стенке. На более низких частотах (3000 *мгц* и меньше) петли связи, проходящие через соответствующие отверстия, дают непосредственную связь с коаксиальной линией. Обычно с помощью связи возбуждается какой-либо определенный тип колебаний, для чего магнитные или электрические силовые линии в элементе связи должны совпадать с соот-

ветствующими линиями выбранного типа колебаний. Так, например, волна типа TE_{01p} в цилиндрическом резонаторе может быть возбуждена двумя диаметрально противоположными отверстиями в донышке (Блини, Лоубсер и Пенроуз [197]) Эти отверстия должны совпадать с отверстиями в узкой стенке волновода и быть расположены на расстоянии $\lambda_g/2$ друг от друга. Единственной составляющей поля на узкой стенке волновода в случае волны главного типа будет продольное магнитное поле. Через отверстия связи это поле передается в резонатор в противоположных фазах, что соответствует TE_{01p}-волне и никакой другой, кроме TE_{02p}-волны. Для предотвращения возбуждения в проходном резонаторе TE_{02p}-волны выходные отверстия связи на цилиндрической стенке должны быть расположены под углом 45° к входным. Преимущество волны типа TE_{01p} заключается в том, что она дает острые резонансы и большое Q. Кроме того, при возбуждении TE_{01p}-волн на донышках цилиндра нет радиальных токов и поэтому нет необходимости в хорошем контакте донышка со стенками. Это особенно важно для волномеров, у которых одно донышко передвигается при настройке.

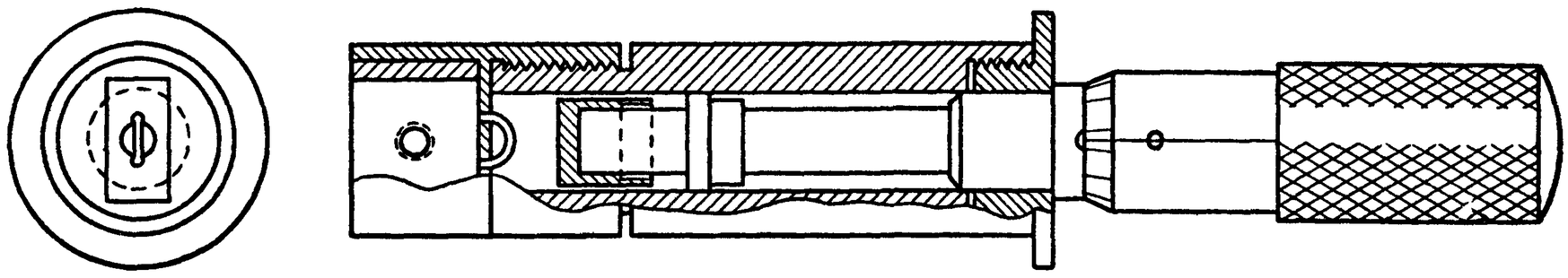
Другим типом колебаний, часто используемым в волномерах, будет TE_{11p}. При этом типе колебаний может быть реализована наинизшая частота для дтнного резонатора и диаметр резонатора можно выбрать так, чтобы в значительном диапазоне длин волн возбуждался только этот тип колебаний (около 25%). Однако этот тип колебаний имеет плоскость симметрии [проходящую через ось цилиндра (см. фиг. 84)], в которой он поляризован и может быть разложен на два колебания в любых двух взаимно перпендикулярных направлениях. Если цилиндр имеет небольшую эллиптичность, то этим двум колебаниям соответствуют различные постоянные распространения, что приводит к разным резонансным частотам. Подковообразная полоса, укрепленная в отверстии связи и расположенная перпендикулярно электрическому вектору в волноводе, дает большое эффективное искажение поля, так что резонансные частоты удаляются друг от друга и связь между ними отсутствует. Возбуждается только колебание с поляризацией, параллельной электрическому вектору в волноводе.

Хороший эффективный контакт между стенками и подвижным донышком получается с помощью четвертьволнового «дросселя», который представляет собой поршень длиной в полволны, с прорезанной на задней стенке канавкой глубиной в четверть волны. Упомянутая длина волны является длиной волны в свободном пространстве, так как в канавке и в пространстве между поршнем и стенками распространяется коаксиальная волна типа TE_{11}, для которой λ_g очень близко к λ_0. Действие канавки заключается в создании на краях поршня большого сопротивления для волн, идущих за поршень; при этом высокочастотная мощность сосредоточивается перед поршнем. Некоторая мощность, которая все-таки «просачивается» между стенками и поршнем, поглощается каким-либо поглощающим материалом (Монтгомери [241], стр. 723).

Волномеры могут быть проходными или работающими на поглощении. Если резонатор употребляется в качестве проходного волномера, то он снабжается двумя отверстиями связи, расположенными одно против другого в боковой стенке на расстоянии $\lambda_g/4$ от основания (фиг. 87). В этом случае передаваемая мощность, обычно почти равная нулю, вблизи резонанса достигает значительной величины. Типовой волномер при резонансе может передавать 25% падающей мощности.

В другом случае волномер может быть присоединен к волноводу через отверстие в боковой стенке. В конце волновода помещается кристаллический детектор, который достаточно хорошо согласован с волноводом и поглощает почти всю падающую на него мощность. В волноводе против волномера установлен стержень или диафрагма, предназначенные для компенсации (насколько это возможно) отраженных от волномера волн при отсутствии резонанса.

Так как при резонансе волномер некоторую часть мощности поглощает, то мощность, достигающая детектора, уменьшается. Иногда детектор присоединяется сбоку к волноводу перед волномером и фиксирует изменение отраженной мощности. Ток кристалла может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от соотношения фаз волны, отраженной от волномера, и других отраженных волн в системе. В любом случае детектор, соединенный с волномером, работающим на поглощение, может быть применен для контроля мощности генератора, так как сигнал имеется и при отсутствии резонанса.



Фиг. 87. Типовой волномер для волн длиной 1,25 *см*.
Внутренний диаметр 9,5 *мм*. Диаметр отверстия связи 2,8 *мм*.

Как следует из фиг. 87, в случае волномера сантиметрового диапазона можно ожидать «нагруженное» Q порядка 3500. С помощью микрометрического винта поршень перемещается, проходя при этом через два-три резонанса, разделенных расстоянием $\lambda_g/2$, после чего длина волны λ легко вычисляется. Для практических целей следует использовать таблицу для определения частоты или длины волны в свободном пространстве по λ_g.

§ 7. НАПРАВЛЕННЫЕ ОТВЕТВИТЕЛИ

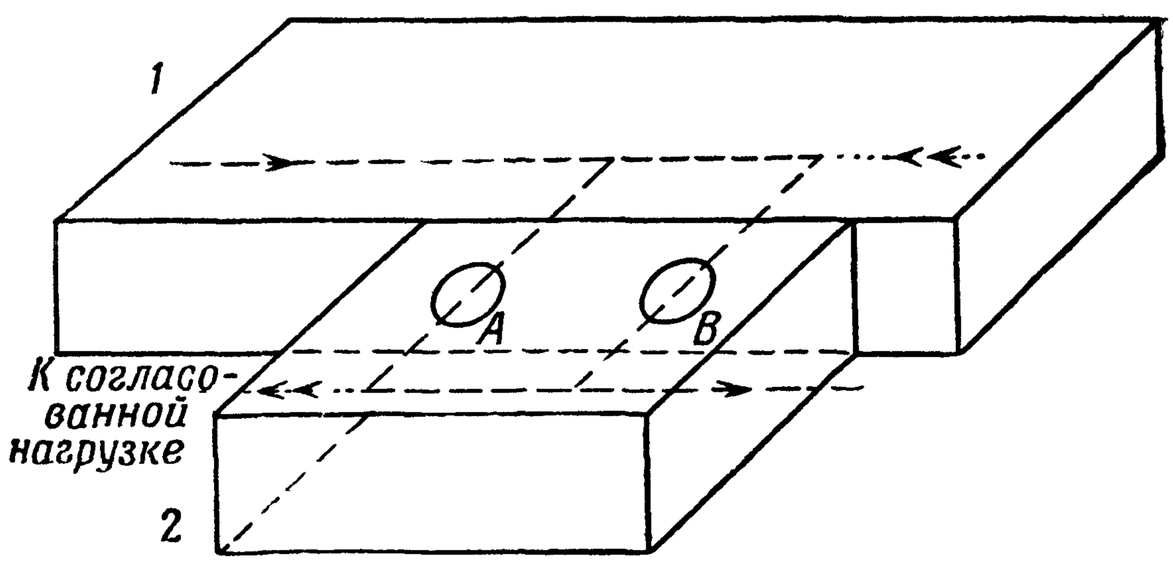
Часто бывает желательно контролировать мощность, передаваемую от генератора в волноводную систему. Для этой цели удобно применять направленный ответвитель, так как он позволяет отвести к детектору часть мощности генератора, причем мощность отраженных волн в детектор не попадает.

Рассмотрим действие такого направленного ответвителя, который аналогичен по устройству направленной антенне. В узкой стенке волновода, по которому распространяется волна главного типа, прорезаны два отверстия на расстоянии $\lambda_g/4$ друг от друга. Эти отверстия соответствуют таким же отверстиям в узкой стороне другого волновода (фиг. 88). Волна, идущая слева направо в волноводе *1*, достигнет отверстия B на четверть периода позже, чем отверстия A. Волна, вышедшая в том же направлении и в то же время прошедшая в отверстие A, достигнет отверстия B в то же самое время, и обе волны, сложившись в фазе, создадут в волноводе *2* волну, идущую в том же направлении. С другой стороны, волна, прошедшая по волноводу *1* к отверстию B и затем вернувшаяся обратно к A, достигнет A на полпериода позже той волны, которая пройдет прямо через A и будет ею скомпенсирована. Таким образом, волна, идущая слева направо в волноводе *1*, образует в волноводе *2* только одну волну, идущую в том же направлении. Отраженная волна, идущая справа налево в *1*, дает в *2* только одну волну (идущую справа налево), которая будет поглощена специальной насадкой на левом конце волновода *2*. Для поглощения этой волны без заметных отражений можно поместить в волновод клиновидную полоску диэлектрика с потерями.

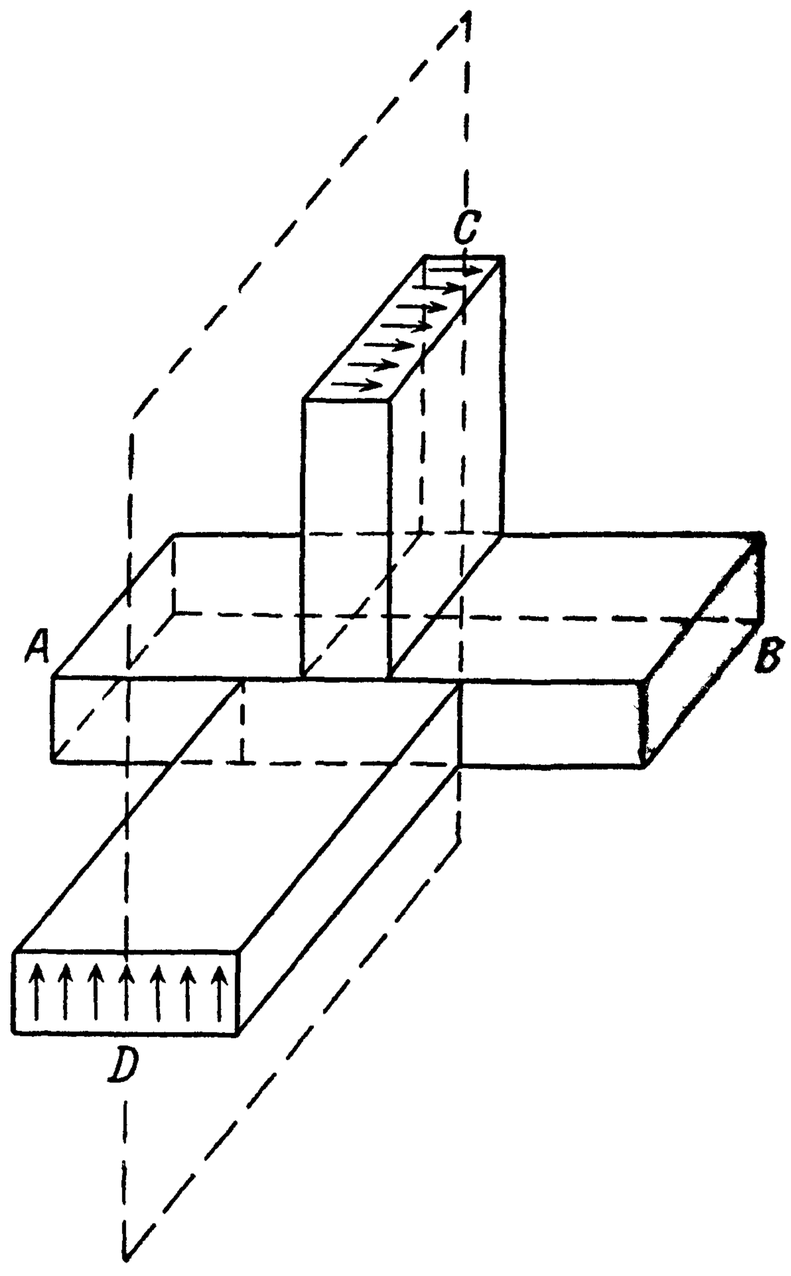
Детектор на правом конце волновода *2* будет при этом принимать только волны, идущие от генератора, а отраженная мощность в него попадать не будет. Объемный волномер, присоединенный в этой точке, надежно предохранен от отраженных волн и в свою очередь вызывает минимальные возмущения в остальной сверхвысокочастотной цепи. Для присоединения волно-

мера удобен направленный ответвитель, передающий в волновод *2* от 1% до 10% падающей мощности («ответвитель 20—10 *дб*»).

Применяются и другие типы направленных ответвителей, являющиеся видоизменениями ранее описанного типа. Например, отверстия связи (щели) могут быть на широкой стороне волновода, причем их длина зависит от расстояния до центра, а ширина определяется величиной излучения. Отметим, что обычно отверстия слишком велики, чтобы их рассматривать как точки, и поэтому расстояние между ними может и не быть равно точно $\lambda_g/4$. В любом случае это расстояние не очень критично, так что ответвитель может быть использован в значительном диапазоне длин волн. В широком диапазоне длин волн лучшая направленность (отношение амплитуд прямой и обратной волн) может быть получена при использовании более чем двух отверстий связи с расстоянием между соседними $\lambda_g/4$ (Мамфорд [242]).



Фиг. 88. Направленный ответвитель с двумя отверстиями.



Фиг. 89. Двойной тройник.

Диаметры отверстий выбираются так, чтобы α_r — амплитуда волны, возникающей на r-м отверстии, была равна

$$\alpha_r = \alpha_0 \frac{n!}{r!\,(n-r)!}; \qquad (14.44)$$

здесь n — номер отверстия. Таким образом, амплитуды пропорциональны биномиальным коэффициентам. Амплитуда отраженной волны пропорциональна $\cos^n(2\pi d/\lambda_g)$, где d — расстояние между соседними отверстиями. Отраженная волна равна нулю при $\lambda_g = 4d$, независимо от числа отверстий, но чем больше n, тем медленнее возрастает амплитуда отраженной волны при отклонении от $4d$. Существует много других разновидностей направленных ответвителей; некоторые из них описаны Монтгомери ([241], гл. 14).

Другим волноводным устройством, родственным направленному ответвителю, является двойной тройник, изображенный на фиг. 89. Его действие может быть понято, если учесть, что плоскость, делящая пополам плечи C и D, является плоскостью симметрии. Таким образом, волна главного типа, входя в плечо D, имеет электрический вектор, симметричный относительно этой плоскости. Однако волна, которая может распространяться в C, должна иметь электрический вектор, антисимметричный по отношению к плоскости симметрии. Таким образом, волна, входящая в C или D, возбудит в A и B волны с симметричным или антисимметричным электрическим вектором, однако непосредственно из C в D волны пройти не могут. Аналогично волны из A и B могут возбудить волны в C или D, но амплитуда в C будет пропорциональна разности, а в D пропорциональна сумме амплитуд волн в A и B.

В типичном случае применения тройника в качестве направленного ответвителя волна от генератора входит через A, а волноводная система присоединяется к C. В D имеется детектор для контроля мощности, или волномер, а в B — согласованная нагрузка в виде заостренной полоски из пластмассы с потерями, предназначенная для устранения отражений.

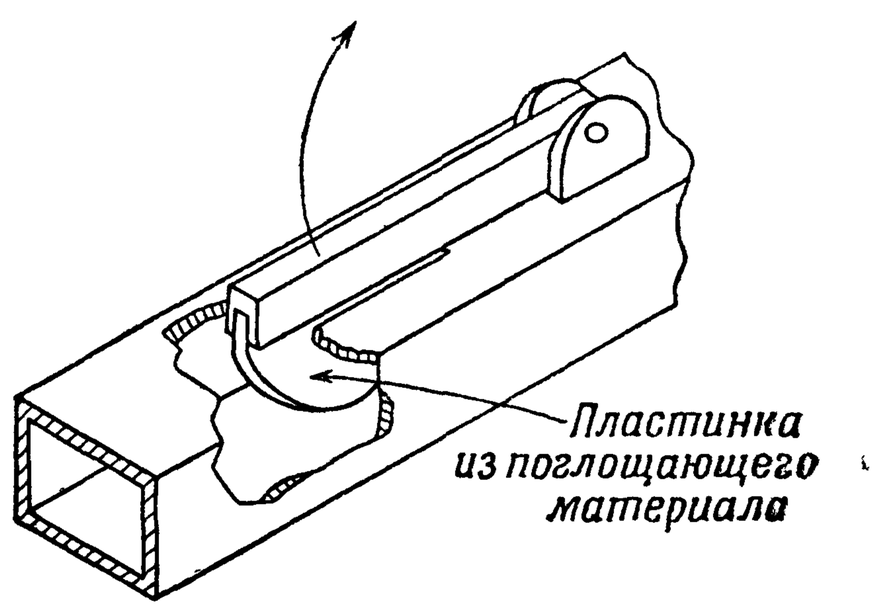
Другим важным применением двойного тройника является применение его в качестве балансной системы, аналогичной мостовым схемам в обычных электрических измерениях. При этом используется то обстоятельство, что сигнал в плече C зависит от разности сигналов в A и B. Это обстоятельство позволяет обнаруживать отклонения от баланса в плечах A и B.

Отражения от самого тройника обычно устраняются путем согласования его с волноводами с помощью диафрагм, расположенных так, чтобы они давали отраженные волны, фазы которых противоположны фазам волн, отраженных от тройника, а амплитуды равны.

§ 8. АТТЕНЮАТОРЫ

Большинство волноводных систем содержит по крайней мере один аттенюатор. Иногда аттенюатор используется для уменьшения мощности, поступающей в систему, например для устранения насыщения в поглощающей ячейке спектроскопа. Столь же часто аттенюатор применяется для того, чтобы волны, отраженные в волноводной системе, не попадали в генератор и не мешали его работе.

Во избежание изменений мощности на детекторе с частотой всегда желательно, а иногда и чрезвычайно важно, чтобы коэффициент стоячей волны (к. с. в.) был мал. Включение в систему аттенюатора способствует уменьшению к.с.в., так как отраженная волна должна дважды пройти через аттенюатор при каждом прохождении по волноводу туда и обратно.



Ф и г. 90. Аттенюатор в волноводе.

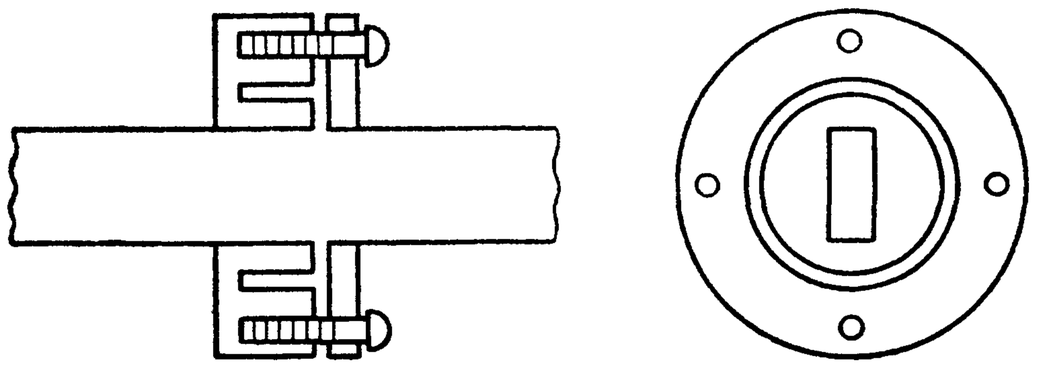
Типичный аттенюатор состоит из введенной в волновод через продольную щель в центре широкой стороны полоски из поглощающего материала, например бакелита, покрытого слоем угля (с поверхностным сопротивлением в несколько сот *ом* на 1 $см^2$). Такая полоска имеет длину в несколько длин волн и заострена для устранения отражений от концов. Часто один конец поглощающей полоски закреплен на оси, и поглощение регулируется вращением вокруг этой оси (величина поглощающей поверхности в волноводе зависит от угла поворота вокруг оси, фиг. 90).

Аттенюатор с постоянным поглощением может быть самых различных типов. Один из простейших аттенюаторов состоит из укрепленной полоски поглощающего материала на узкой стенке волновода. Для предотвращения отражений концы полоски должны быть заострены. С помощью аттенюатора такого типа можно уменьшить изменение передаваемой мощности вследствие отражений до 1%.

Если необходимо определить абсолютное поглощение, то в качестве аттенюатора можно использовать короткий отрезок волновода такого сечения, что данная волна распространяться в нем не будет. В этом случае поглощение мощности вычисляется на основе размеров волновода и длины волны в свободном пространстве.

§ 9. СОЕДИНЕНИЯ В ВОЛНОВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Секции волноводов и другие элементы волноводных цепей обычно соединяются друг с другом посредством прикрепленных к ним фланцев, скрепляемых между собой болтами. Фланцы должны быть достаточно большими, чтобы их было удобно соединять болтами, и тщательно припаяны заподлицо с концами волновода. Если волновод предназначен для передачи коротких волн и в нем могут распространяться высшие типы волн, то хорошая пригонка элементов цепи особенно важна, и для этой цели применяются специальные штифты



Фиг 91 Волноводное соединение с дроссельным фланцем

При соединении гладких фланцев продольные составляющие тока проходят через соединение даже при плохом контакте за счет емкости между фланцами. Однако при этом на соединении происходит небольшое падение напряжения, и если волновод предназначен для передачи большой мощности, например от магнетрона, то в месте соединения возможно появление дуги или заметной утечки мощности. В этих случаях применяются фланцы с дросселем Дроссельное соединение, изображенное на фиг. 91, отличается от соединения с гладкими фланцами наличием канавки глубиной $\lambda/4$ в одном из фланцев. Внутренние и внешние стенки этой канавки действуют как проводники четвертьволновой коаксиальной линии, короткозамкнутой на одном конце и имеющей очень большое сопротивление на открытом конце. Это большое сопротивление затрудняет прохождение потока мощности в радиальном направлении между фланцами. Более того, если расстояние канавки от волновода составляет около четверти длины волны, то сопротивление у стенки волновода очень мало. Это позволяет токам в стенках течь без большого падения напряжения.

Размеры дроссельного фланца определяются длиной рабочей волны и его эффективность зависит от частоты, поэтому такие фланцы мало удобны для устройств, работающих в большом диапазоне частот.

Если утечку через фланцы необходимо свести к минимуму, то все соединение следует обернуть стальной ватой. Если этого не сделать, то волны, излученные из места соединения, могут отразиться от окружающих предметов (например, людей в комнате) и снова попасть в волновод, вызвав небольшие изменения сигнала. Обычно эта предосторожность необходима для спектроскопов, в которых не используется модуляция, так как они чувствительны к любым сколь угодно медленным изменениям мощности на детекторе.

§ 10. ВАКУУМНЫЕ ОКНА

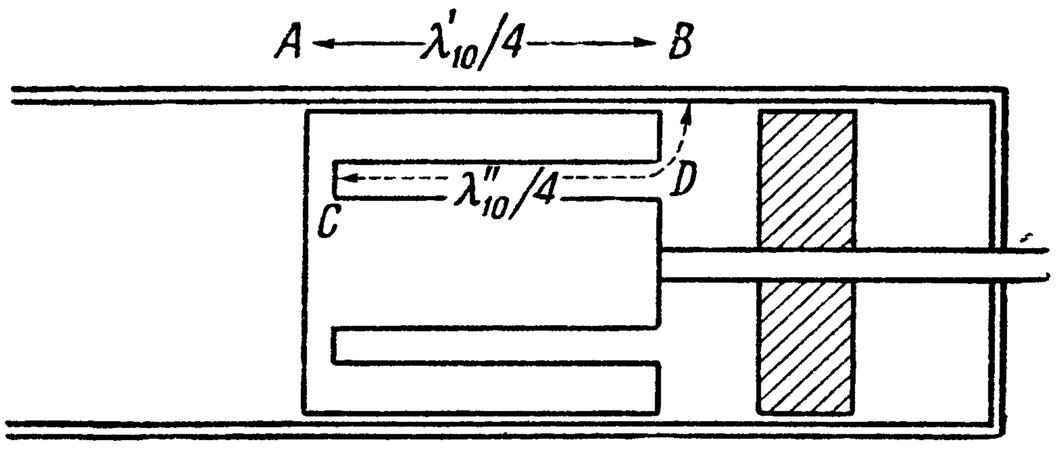
Часто бывает необходимо заполнить газом некоторую часть волноводной системы. Применяемые окна должны быть вакуумноплотными и в то же время отражать и поглощать очень малую мощность. Такое окно может быть сделано из листовой слюды толщиной 0,02 *мм*, уплотненной плоской резиновой или полиэтиленовой прокладкой толщиной около 1 *мм*, зажатой

между плоскими фланцами. Прокладка покрывается тонким слоем крановой смазки.

Для работы при высоких температурах или с химически активными веществами резиновые прокладки могут быть заменены припоем, свинцом или золотом, кроме того, могут быть использованы тонкие кварцевые окошки. Конструкция слюдяных окошек со свинцовым уплотнением описана Рюгером, Лайонсом и Наккольсом [680]. Если фланцы сделаны достаточно прочными и если поверхность контакта со слюдой довольно мала, так что в месте контакта можно создать значительное давление на слюдяное окно, то хорошее вакуумное уплотнение получается и без прокладки. Слюдяные окна могут быть приклеены непосредственно к металлу. Такие окна были применены в клистронах и могут быть использованы в спектроскопии.

§ 11. ПОРШНИ

Часто волновод оканчивается подвижным короткозамыкающим поршнем, (например, объемный волномер, или согласующее устройство). Если тип волны таков, что через зазор между поршнем и стенками должны течь токи, то необходимо принять меры с целью уменьшить сопротивление для этих токов.



Фиг 92. Поршень с дросселем.

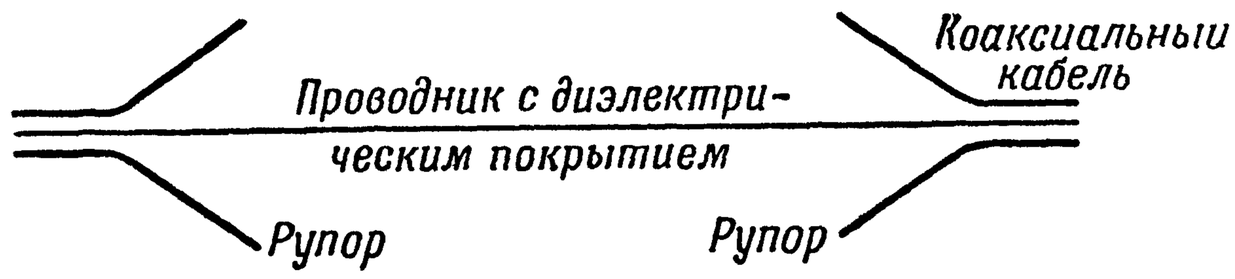
Иногда, особенно на низких частотах, оказываются эффективными пружинные контакты. Хороший контакт может быть получен при использовании принципа дроссельного фланца, как это показано на фиг. 92, где изображен один из типов поршня, часто применяемый в волномерах. Внутренняя и внешняя стенки щели CD действуют как проводники четвертьволновой коаксиальной линии, замкнутой накоротко в C. Таким образом, в D имеется большое сопротивление, которое преобразуется четвертьволновой секцией BA и дает в A очень малое эффективное сопротивление. Длины λ'_{10} и λ''_{10} не являются длинами волн в свободном пространстве и не равны друг другу, ибо в рассматриваемых коаксиальных линиях возбуждается не основной тип колебаний, а волна типа TE_{10} (Рэджан [334], гл. 8). Такой тип поршня предназначен, конечно, для определенной длины волны, но он вполне удовлетворительно работает и при изменении длины волны на 5—10%.

§ 12. ДРУГИЕ ТИПЫ ВОЛНОВОДНЫХ УСТРОЙСТВ

Оказывается, что сантиметровые волны можно заставить распространяться в ограниченном пространстве и не требуя того, чтобы это пространство являлось полостью волновода. Так, например, излучатель в виде рупора может направлять излучение в аналогичный приемный рупор. Стеклянная или кварцевая поглощающая ячейка, помещенная между такими рупорами, обладает тем преимуществом, что в ней металл не соприкасается с образцом и, таким образом, устраняется коррозия материалов.

Если излучение из рупора поляризовано, то на пути луча можно установить металлические пластинки, перпендикулярные электрическому вектору, не возмущая при этом поля. Между этими пластинками создается низкочастотное электрическое поле для молекулярной модуляции.

Если рупоры направляют излучение в пространство между пластинками, то образуется волновод из параллельных пластинок. С другой стороны, можно представить себе обычный прямоугольный волновод, по которому распространяется главный тип волны и ширина которого стремится к бесконечности. Электрическое поле остается перпендикулярным широкой стороне, имеет максимум в центре и уменьшается при удалении к стенкам. Если теперь срезать края пластин, где поле достаточно мало, то оставшаяся часть будет представлять собой волновод из двух бесконечных параллельных пластинок. Рупоры связи служат для направления волн из обычных волноводов в центральную часть волновода из пластинок.



Фиг. 93. Передающая линия с поверхностной волной.

Применение волноводов из параллельных пластинок в радиоспектроскопии было предложено Горди [299]. Этот вопрос исследовали также Бэрд, Фристром и Сирветц [458]. Волновод из параллельных пластинок имеет то преимущество, что зазор между пластинками может быть сделан малым и можно приложить большое постоянное электрическое поле. Кроме того, изоляторы можно расположить полностью вне пространства, занятого высокочастотным полем, так что потери в них становятся несущественными. По этой причине волновод из пластин удобен при работе с высокими температурами, когда изоляторы, поддерживающие в обычном волноводе внутренние электроды, неудобны. Однако если не применяются очень большие рупоры, то излучение идет в стороны и дает зависящие от частоты отражения от препятствий вне поглощающей ячейки.

Некоторые преимущества волноводной ячейки, близкой по условиям распространения волны к свободному пространству и не требующей очень больших рупоров для обеспечения хорошей направленности, могли бы быть использованы при применении однопроводной линии с поверхностной волной (Гобау [614]). Эта линия состоит из одиночного проводника с тонким диэлектрическим покрытием. Волна подается и принимается коаксиальными кабелями, внешние проводники которых, расширяясь, образуют рупоры (фиг. 93).

§ 13. ПРИМЕНЕНИЕ ФЕРРИТОВ В ТЕХНИКЕ СВЕРХВЫСОКИХ ЧАСТОТ

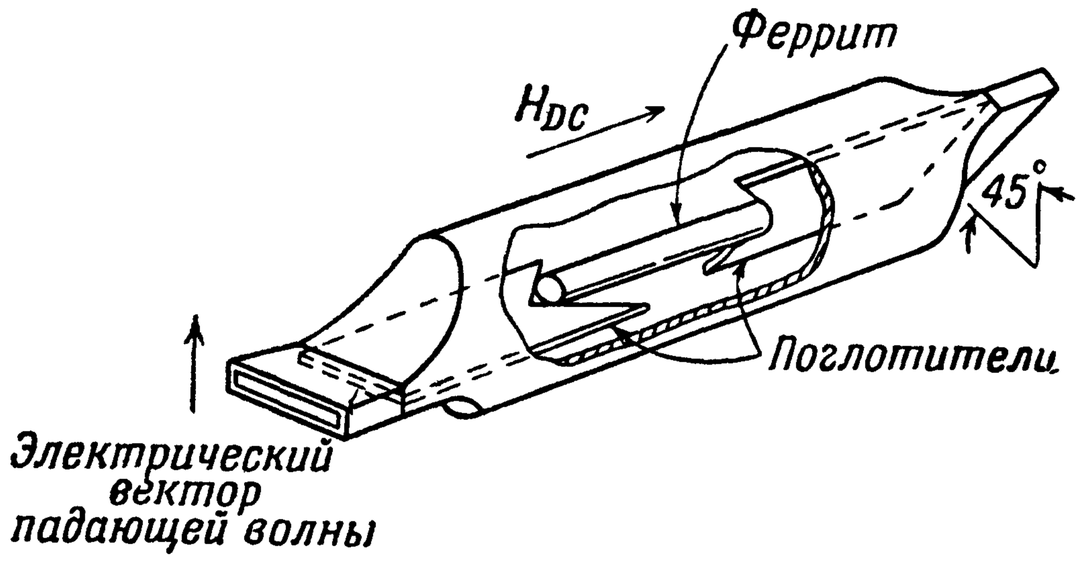
Термином «ферриты» обозначают группу материалов, имеющих высокую магнитную проницаемость и малую электропроводность. Благодаря малой электропроводности сантиметровые волны могут распространяться в них без больших потерь. При наложении на феррит магнитного поля спины свободных электронов, дающие высокую проницаемость, начинают прецессировать. Благодаря этой прецессии получается широкая резонансная кривая на частотах порядка 10^4 *мгц* при полях в несколько тысяч эрстед.

При полях, меньших чем необходимо для резонанса, наблюдается сильный эффект Фарадея — вращение плоскости поляризации. Фиг. 94 иллю-

стрирует один из способов использования этого вращения для получения переменного поглощения.

Падающая волна плоско поляризована, и феррит в круглом волноводе вращает плоскость поляризации. Если плоскость поляризации поворачивается на 45° в одном направлении, то волна проходит. Если же она поворачивается на 45° в другом направлении, то выходной волновод не пропускает волну. Таким образом, амплитуда прошедшей волны регулируется изменением тока в соленоиде, т. е. угла поворота плоскости поляризации.

Если магнитное поле отрегулировано так, что дает поворот в 45° и наибольшее пропускание, то плоскость поляризации отраженной волны, идущей в обратном направлении, поворачивается еще на 45°. Таким образом,



Ф и г. 94. Переменный аттенюатор и устройство с односторонней передачей (изолятор), использующее феррит (Роуен [961]).

отраженная волна имеет плоскость поляризации, перпендикулярную короткой стороне входного волновода, и поэтому дальше не проходит. Такое устройство может быть использовано, например, для изоляции клистрона от длинного отрезка волновода, в котором возможны отражения.

Возможны и другие полезные устройства, использующие ферриты; некоторые из них, несомненно, найдут применение в радиоспектроскопии Хоган [753], Роуен [961]).

§ 14. ГЕНЕРАТОРЫ САНТИМЕТРОВЫХ ВОЛН

Одной из наиболее характерных особенностей сверхвысокочастотной техники является применение в ней в качестве источников энергии электронных генераторов. Тепловые источники, используемые для генерации в инфракрасной области, едва ли способны быть достаточно мощными при длинах волн свыше 0,5 *мм*. Обычные генераторы сантиметровых волн дают мощность в несколько милливатт в полосе частот меньше мегагерца, а иногда и меньше 0,01 *мгц*. Температура, необходимая для того, чтобы нагретое тело дало такое же излучение, равна $\sim 10^{14}$ °С.

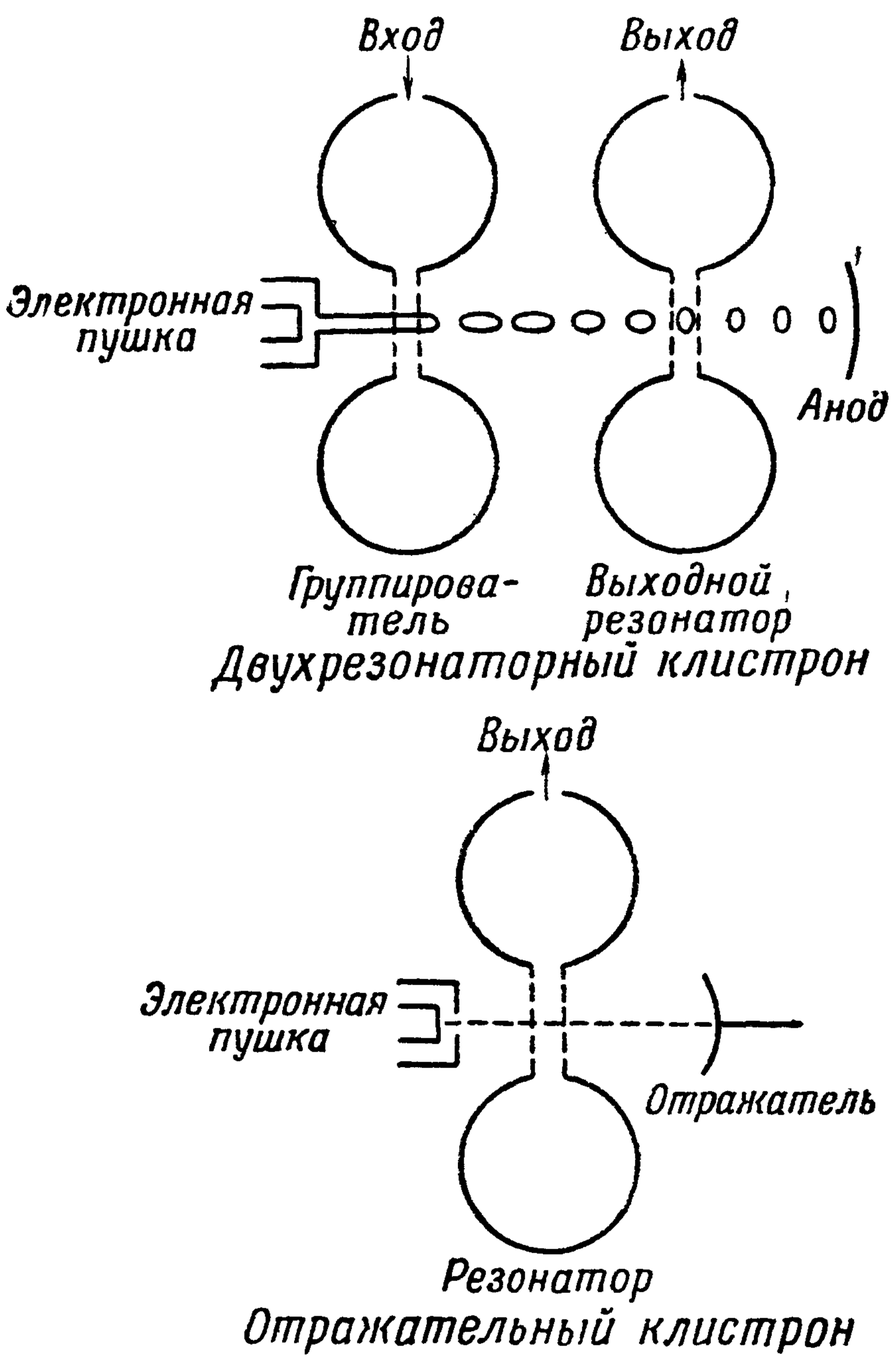
Электронные генераторы имеют то преимущество, что их излучение полностью заключено в малом участке спектра, и, следовательно, даже малая величина мощности электронного генератора может представлять высокую эффективную температуру и может быть легко обнаружена. Кроме того, приблизительно монохроматическое излучение делает возможным изучение спектра поглощения путем регулировки самого источника, а не путем выделения с помощью призмы или решетки узкого участка из широкого спектра.

Однако сантиметровые волны лежат в области верхней границы частот, при которых удовлетворительно работают обычные электронные лампы. Это вызвано тем, что электронам для пролета пространства между электродами необходимо время, составляющее заметную часть периода колебаний.

В случае сверхвысоких частот за время пролета электрона поле может несколько раз изменить знак, если расстояние между электродами не сделать достаточно малым. При этом среднее по времени воздействие поля на электрон будет равно нулю независимо от величины поля. Поэтому на сверхвысоких частотах сетка обычного триода не может управлять потоком электронов в лампе . Удалось создать триодные генераторы для частоты 10^4 *мггц*, достигнув чрезвычайно малого расстояния между сеткой и катодом (меньшего, чем толщина оксидного слоя большинства катодов). Однако в этом случае серьезные затруднения представляет межэлектродная емкость.

§ 15. КЛИСТРОНЫ

В большинстве генераторов сантиметровых волн существенно время пролета электронов, и его необходимо принимать во внимание. Один из таких генераторов, клистрон (Гамильтон, Книп, Кьюппер [302]), имеет две резонансные полости, через которые проходит электронный пучок. В первом резонаторе высокочастотное поле группирует электроны в «сгустки», которые, проходя через второй резонатор, возбуждают в нем высокочастотные колебания. Рассмотрим работу клистрона более подробно; первый резонатор одни электроны слегка ускоряет, другие замедляет, в зависимости от того, в какой части периода колебаний они проходят через резонатор. Через несколько миллиметров быстрые электроны перегоняют медленные; таким образом осуществляется группировка в сгустки. Как раз в этом месте должен быть помещен второй резонатор, ибо при дальнейшем движении ускоренные электроны уйдут от медленных и группировка снова нарушится. Двухрезонаторный и отражательный клистроны изображены на фиг. 95.



Фиг. 95. Схема клистронов

Если часть энергии из второго резонатора направить в первый в соответствующей фазе, например с помощью коаксиальной передающей линии определенной длины, то клистрон станет генератором. Частота колебаний определяется в первую очередь размерами резонаторов, т. е. их резонансными частотами. Частоту можно слегка менять изменением скорости электронов в небольших пределах, так как при значительном удалении от резонансной частоты резонатора колебания прекращаются.

Если электронный пучок повернуть обратно с помощью отрицательно заряженного электрода («отражателя»), то второй резонатор будет не нужен и устройство клистрона значительно упрощается. После отражения пучок снова проходит через резонатор и при соответствующем выборе скорости пучка и расстояния до отражателя отдает больше энергии, чем получил. В радиоспектроскопии в качестве генераторов чаще всего используются «отражательные» клистроны описанного типа. Различные типы отражательных клистронов требуют ускоряющего напряжения от 300 до 3000 *в*. Отражатель работает при отрицательном напряжении, которое колеблется от 0 до 300 *в*. Источники питания необходимо стабилизировать, особенно это касается напряжения на отражателе. Для большинства радиоспектроско-

пических работ необходима такая стабильность, при которой быстрые изменения напряжения (например, фон вследствие плохой фильтрации) будут вызывать изменение частоты не более чем на 0,02 *мгц*. Это значит, что, например, для клистрона типа 2К33 ускоряющее напряжение должно поддерживаться постоянным с точностью до 0,1 *в*, а напряжение на отражателе — с точностью до 0,01 *в*. Кроме того, в целях высокой стабильности для накала клистрона следует использовать постоянный ток от батареи или выпрямителя. В обычном стабилизированном выпрямителе для питания клистрона применяется последовательно включенная регулирующая лампа и один управляющий каскад (Монтгомери [241], Шарбо [548]). Иногда включаются два управляющих каскада.

Лампы типа 2К33 (фирма Райтеон) используются очень широко, так как они перекрывают большой диапазон от 18 000 до 60 000 *мгц* и все имеют одинаковые схемы питания и цоколевки. Каждая лампа этого типа перекрывает указанный частотный диапазон примерно на 10%. Лампы представляют собой отражательные клистроны, резонатор которых частично находится внутри лампы под вакуумом, а частично — снаружи; с помощью специального механизма объем резонатора может быть изменен. Хотя обычно лампы 2К33 генерируют в диапазоне от 22 000 до 25 000 *мгц*, однако отдельные экземпляры иногда работают в области 18 000—28 000 *мгц*. При необходимости можно изменить диапазон лампы с помощью настроечного винта, который изменяет пределы настройки объема (Шарбо [548]). Однако значительная настройка такого рода невозможна. Другим часто применяемым типом клистрона для вышеуказанного диапазона является лампа 2К50. Эта лампа имеет меньший размер, и поэтому ее изготовление сопряжено с бóльшими трудностями. Однако она очень удобна в употреблении и требует для питания анода только 300 *в*, а для питания отражателя—150 *в*. Настройка осуществляется путем термического изменения размеров резонатора. Одна из опор, поддерживающих резонатор, является анодом вспомогательного триода. При увеличении анодного тока этого триода опора резонатора разогревается и удлиняется настолько, что перестраивает клистрон. Путем изменения напряжения настраивающей сетки за 2—3 *сек* частота клистрона может быть перестроена на 2000 *мгц*. Настраивающая сетка имеет чувствительность около 120 *мгц/в* (Пирс и Шеперд [245]), так что напряжение на ней должно поддерживаться достаточно постоянным. На практике это не так трудно, так как напряжение на сетке низкое, а потребляемый ток мал. При отсутствии подходящего выпрямителя можно использовать батареи. Так как настройка осуществляется достаточно медленно, то из-за тепловой инерции влияние фона выпрямителя сильно уменьшается. Настройка по отражателю у клистрона 2К50 происходит аналогично клистронам типа 2К33. Эта лампа выпускается в Итонтауне, Нью-Джерси, компанией Бендиж ред Бэнк.

Клистроны «Вэриан» (типы X-12 и X-13) пригодны только для частот ниже 20 000 *мгц*. Однако они дают значительно большую мощность, чем рассмотренные выше, и поэтому особенно удобны для работы с кристаллическим генератором гармоник.

Если необходимо менять частоту клистрона в пределах, бóльших чем позволяет электронная настройка, то следует вращать винты, регулирующие размеры резонатора, для чего можно использовать мотор с редуктором. Такой привод должен содержать фрикционное сцепление, позволяющее избежать повреждение клистрона при подходе к концу диапазона механической настройки. В термически настраиваемых клистронах широкий диапазон чáстот осуществляется в результате подачи напряжения на термическую сетку с потенциометра, приводимого в движение мотором.

Существуют разнообразные источники шумов и паразитной модуляции выходного сигнала клистронов; спектральный состав этих шумов вблизи

частоты генерации мало изучен. Однако шумы клистрона обычно малы по сравнению с шумами приемного кристаллического детектора. Иногда некоторые экземпляры клистронов дают чрезвычайно большие шумы, особенно в конце области генерации. Кроме того, шумы клистрона больше, чем шумы болометра, и это обстоятельство ограничивает предельную чувствительность спектроскопов с тепловыми детекторами.

Когда шумы клистрона мешают измерениям, они могут быть уменьшены. На частоте, отличающейся от центральной частоты клистрона на 50 или 100 *мгц*, эти шумы обычно весьма малы; следовательно, шумы гетеродина можно устранить, если использовать достаточно высокую промежуточную частоту или если применить балансный смеситель. Чтобы избежать шумов на низких частотах, излучаемая волна разделяется на две части, причем одна часть детектируется после прохождения через поглощающую ячейку, а вторая детектируется непосредственно. Если использовать разность сигналов с двух детекторов, то флуктуации, обусловленные шумами генератора, можно устранить и отличить от поглощения в ячейке (Таунс [191]). Мостовая схема также приводит к исключению шумов.

§ 16. МАГНЕТРОНЫ

Многорезонаторные магнетроны генерируют колебания с длиной волны до 2,6 *мм*. Однако они не получили широкого применения в спектроскопии вследствие трудностей изменения частоты (Коллинс [283]). Кроме того, магнетроны часто имеют довольно высокий уровень шумов, а их большая выходная мощность редко бывает необходима в радиоспектроскопии. Магнетроны использовались для спектроскопии в миллиметровом диапазоне и в дальнейшем, по-видимому, могут найти применение в этой области (см. гл. 15).

§ 17. ЛАМПА БЕГУЩЕЙ ВОЛНЫ И ЛАМПА С ОБРАТНОЙ ВОЛНОЙ

Новым типом ламп, который пока еще не выпускается промышленностью для диапазонов, представляющих интерес в радиоспектроскопии, является лампа бегущей волны, сокращенно обозначаемая ЛБВ. Было создано несколько опытных образцов ЛБВ, которые работали на волнах до 6 *мм* (Пирс [540], Мильман [659]). В этих лампах электронный пучок окружен устройством, в котором волна движется с меньшей скоростью, чем электроны. На низких частотах (сотни мегагерц) таким устройством может быть спиральная линия. На более высоких частотах используется гофрированный волновод. При подходящих скоростях волны и электронов и соответствующей связи между ними электронный пучок отдает энергию волне, увеличивая ее амплитуду. При длине волны около 6 *мм* получено усиление 18 *дб* в полосе свыше 3%. Такая лампа использовалась и в качестве генератора.

Лампа с обратной волной родственна ЛБВ (Компфнер [922]). Такая лампа на миллиметровых волнах может дать хорошее усиление и работать как генератор в широком диапазоне частот. В этом устройстве пучок электронов проходит вдоль гофрированного волновода на собирающий анод. Электромагнитная волна вводится вблизи анода и выходит около катода, таким образом, волна идет в обратном направлении по сравнению с ЛБВ. На своем пути волна взаимодействует с электронным пучком через правильные интервалы, определяемые гофром волновода. Таким образом, пучок электронов собирается в сгустки и на пути к аноду продолжает взаимодействовать с электромагнитной волной. Это обеспечивает обратную связь, которая положительна при соответствующих скоростях, а следовательно,

Таблица 58

Характеристики источников сверхвысокой частоты

Источник	Диапазон волн	Средняя выходная мощность	Примечания
Нагретое тело	Все длины волн	$kT\Delta\nu$ (в передающей линии), если $kT > h\nu$. Для полосы частот $\Delta\nu = 10^6$ *гц*, $kT\Delta\nu \leqslant 5\cdot10^{-14}$ *вт*	В технике сверхвысоких частот применяется только в исключительных случаях вследствие малой мощности
Искровой разряд*	∞ —0,2 *мм*	10^{-5}—10^{-8} *вт* для полосы частот $\Delta\nu \approx 10^8$ *гц*	Немонохроматичен и маломощен, однако на коротких волнах является одним из немногих существующих источников
Триоды	∞ —3 *см*	10—0,5 *вт*	Удобны на более длинных волнах
Клистроны	50 *см*—5 *мм*	100—10^{-3} *вт*	Очень удобны и допускают перестройку частоты на 10%
Клистроны и умножители на кристаллах (гармоники)*	50 *см*—0,6 *мм*	10^{-2}—10^{-9} *вт*	Один из наиболее удобных типов генератора для длин волн, меньших 1 *см*, и самый лучший генератор для спектроскопии в области длин волн короче 4 *мм*
Магнетроны (основная частота)	50 *см*—3 *мм*	100—1 *вт*	Весьма мощные. Часто работают в импульсном режиме с очень большой импульсной мощностью. Обычно частота регулируется в очень малом диапазоне
Гармоники магнетрона*	3 *см*—1 *мм*	10^{-1}—10^{-9} *вт*	Хороший монохроматический генератор волн короче 2,5 *мм*, но регулировка частоты возможна только в очень малом диапазоне
Лампа бегущей волны и лампа с обратной волной	1 *м*—6 *мм*	100—10^{-3} *вт*	По-видимому, характеристики близки к клистрону. Регулировка частоты возможна в широком диапазоне

* См. гл. 15.

и фазах. Частота регулируется изменением напряжения на электродах, так как фаза обратной связи, а следовательно, и частота, которая максимально усиливается, определяются скоростью пучка электронов. Один из образцов такой лампы генерировал колебания с длиной волны от 6 до 7,5 *мм* и использовался как усилитель с усилением 20 *дб*. Выходная мощность такого генератора порядка 10 *мвт*.

В табл. 58 приведены характеристики источников сверхвысокой частоты, которые были использованы или предложены для радиоспектроскопии. Бóльшие мощности для каждого типа соответствуют работе на низкочастотном краю диапазона. Лампы для более высоких частот имеют меньшие размеры и соответственно мощность и к.п.д.

§ 18. ДЕТЕКТОРЫ

В радиоспектроскопии почти всегда используются кристаллические детекторы, хотя в некоторых особых случаях применялись и тепловые. Кристаллический детектор (Торрей и Уитмер [347]) состоит из тонкой проволочки, соединенной с кусочком полупроводника (чаще всего это кремний, и иногда германий). Сопротивление в месте контакта для одного направления тока больше, чем для другого, и вольтамперная характеристика сильно нелинейна вблизи нуля; таким образом, при наложении переменного напряжения имеет место выпрямляющее действие. Благодаря тому, что контакт осуществляется в небольшой области, емкость контакта мала и такой выпрямитель может быть использован вплоть до очень высоких частот. Однако в миллиметровом диапазоне паразитная емкость, шунтирующая контакт, становится уже существенной.

Чувствительность кристалла определяется его сопротивлением прямому и обратному малому току. Она ограничена шумами кристалла. Чувствительности различных кристаллов сильно отличаются друг от друга; типичный кремниевый кристалл 1N26, согласованный с волноводом, дает выходной ток ~ 1 *ма/мвт*. Входное сопротивление такого детектора ~ 200 *ом* при падающей мощности 1 *мвт*; при меньших мощностях оно значительно выше. Сопротивления, определяющие качества кристалла на сверхвысоких частотах, отличаются от сопротивлений на низких частотах вследствие шунтирующей емкости и последовательной индуктивности. Таким образом, измерения на низкой частоте могут дать лишь грубую оценку характеристик кристалла на сверхвысоких частотах. Шумы кристалла можно разделить на два вида. Первый — это тепловой, или джонсоновский, шум, $kT\Delta\nu$, где k — постоянная Больцмана, равная $1{,}380 \cdot 10^{-23}$ *джоуль/град*, T — абсолютная температура и $\Delta\nu$—ширина полосы. Второй вид шума, не так сильно зависящий от температуры, приблизительно пропорционален квадрату тока, текущего через кристалл, и обратно пропорционален выходной частоте. Таким образом, мощность шумов кристалла дается выражением

$$P = \left(kT + \frac{CI^2}{\nu} \right) \Delta\nu, \tag{14.45}$$

где C — постоянная, I — постоянная составляющая тока в амперах, ν— выходная частота.

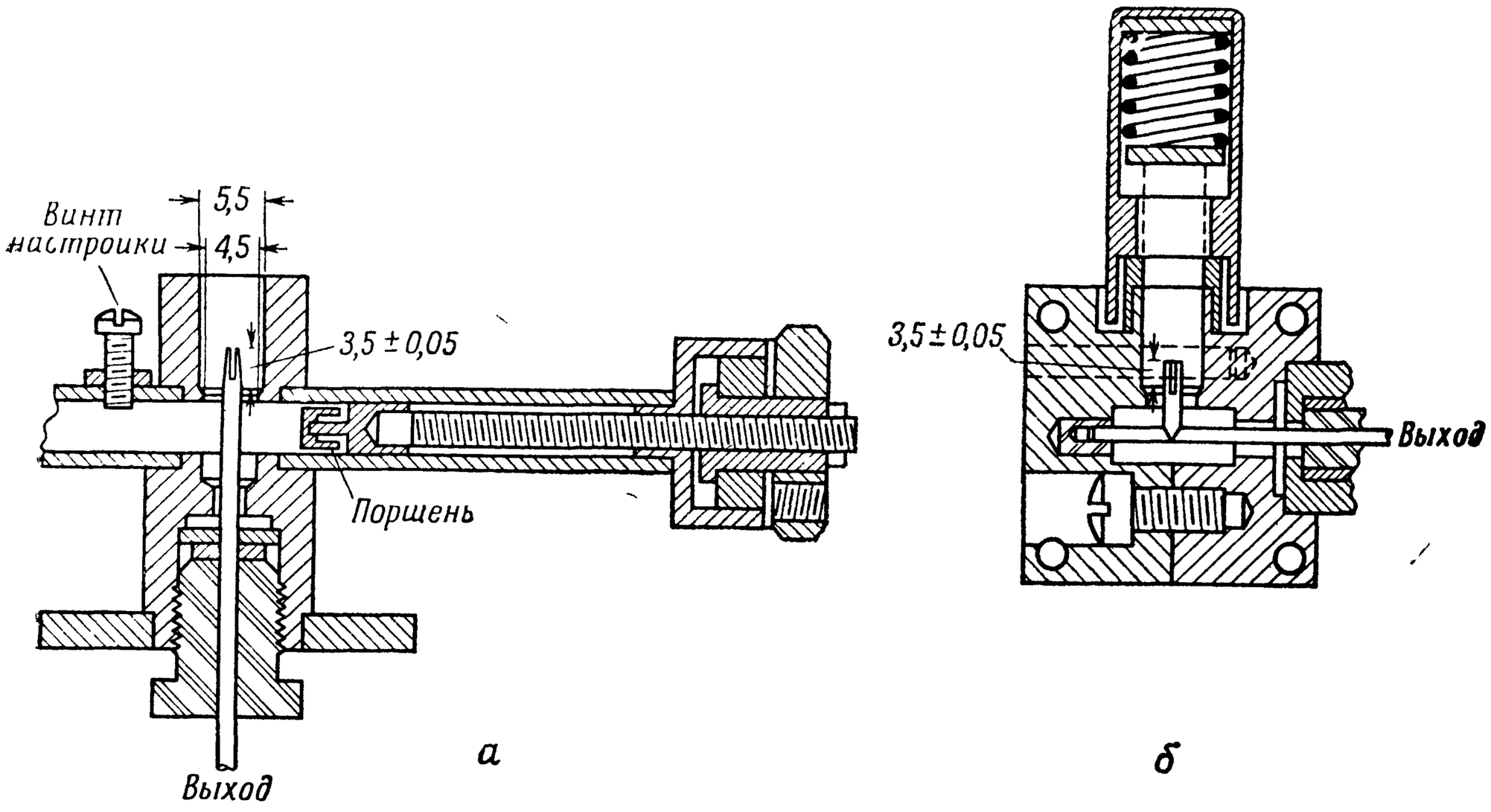
При комнатной температуре (20° С) $kT = 4{,}04 \cdot 10^{-21}$ *вт/гц*. В случае достаточно хорошего для K-диапазона волн кристалла C порядка 10^{-7} *ом*. Таким образом, для выходной частоты 30 *мггц*, которая типична для супергетеродинного приема, второй член в (14.45) меньше первого при нормальном токе, равном 1 *ма* или меньше. Однако для простого детекторного приема используется более низкая выходная частота и второй член обычно преобладает. Для $\nu = 6000$ *гц* ток I должен быть уменьшен до нескольких микроампер, чтобы дополнительный шум, характеризуемый вторым членом, был меньше тепловых шумов. Такой малый ток кристалла приводит к определенным трудностям.

Так как вольтамперная характеристика кристалла достаточно хорошо представляется квадратичной зависимостью $I = KV^2$, где K — некоторая постоянная, а выходная мощность примерно пропорциональна квадрату входной мощности, то $P_{\text{вых.}} \sim I^2 \sim V^4 \sim P^2_{\text{вх.}}$. Таким образом, для малых изменений $\Delta P_{\text{вх}}$ входной мощности, например вследствие поглощения в газе, изменение выходного сигнала определяется выражением

$$\Delta P_{\text{вых.}} \sim P_{\text{вх.}} \Delta P_{\text{вх.}}. \tag{14.46}$$

Коэффициент преобразования можно определить как отношение $\Delta P_{\text{вых.}}/\Delta P_{\text{вх.}}$, которое является мерой эффективности выпрямляющего действия кристалла.

Обычно оно значительно меньше единицы и, как можно видеть из (14.46), уменьшается с понижением уровня мощности. Следовательно, в обычных условиях ток кристалла должен быть достаточно большим, чтобы обеспечить хорошее преобразование и чтобы шумы кристалла были больше шумов усилителя. Так как мощность шумов кристалла пропорциональна квадрату тока или входной мощности [см. (14.45)], а выходной сигнал при заданном поглощении в ячейке также пропорционален квадрату мощности [см. (14.46)], то точное значение тока кристалла не существенно для чувствительности и для отношения сигнала к шуму при условии, что ток кристалла велик и шумы кристалла превосходят все другие шумы. Следовательно, небольшой ток кристалла (несколько микроампер) может давать хорошую чувствительность, если используется усилитель с малыми шумами. Для очень больших токов кристалла (более 0,5 *ма*) коэффициент преобразования перестает увеличиваться с ростом тока, это является верхним пределом тока кристалла.



Ф и г. 96. Детекторные головки.
а—настраиваемая головка, *б*—ненастраиваемая (широкодиапазонная) головка.

Шумы, пропорциональные току кристалла, можно рассматривать как возникающие на переменном сопротивлении детектора. Если сверхвысокочастотные колебания полностью модулированы с частотой ν_0 и вместо постоянного тока через детектор течет переменный ток частоты ν_0, то шумы, пропорциональные току, будут равны $[CI^2/(\nu-\nu_0)]\,\Delta\nu$, а не $(CI^2/\nu)\,\Delta\nu$, как следует из формулы (14.45). По этой причине амплитудная модуляция сверхвысокочастотных колебаний не устраняет шумов кристалла в узкой полосе вблизи частоты модуляции ν_0.

На фиг. 96 изображены две типовые детекторные головки для кристаллов 1N26 (Паунд [331], стр. 171). Головка, изображенная на фиг. 96, *а*, настраивается на оптимальное согласование на заданной частоте, тогда как другая (фиг. 96, *б*) широкодиапазонна. Некоторая настройка на краях диапазона может быть осуществлена путем небольшого перемещения кристалла в держателе.

Так как на высоких частотах нелинейность кристаллов сохраняется, то они используются также для получения гармоник и в качестве смесителей в супергетеродинах. В супергетеродинных приемниках гетеродин должен давать достаточную мощность (приблизительно 1 *мвт*), чтобы обеспечить хороший коэффициент преобразования [см. (14.46)]. Частота гетеродина

должна достаточно сильно отличаться от частоты принимаемого сигнала, чтобы исключить влияние шумов, описываемых вторым членом в формуле (14.15) (см. также гл. 15, § 7).

Применяются также сварные германиевые кристаллы; они очень чувствительны и стабильны, но дают больше шумов, чем кремниевые ([347], гл. 13). При использовании в качестве смесителей они могут дать коэффициент преобразования, больший единицы, а выходную мощность (на промежуточной частоте) больше входной (за счет гетеродина). В более длинноволновом диапазоне эти кристаллы хорошо работают как генераторы гармоник.

Если мощности регистрируемых сигналов не слишком низки, то хорошими детекторами могут служить болометры. Болометр состоит из короткой и тонкой проволочки, которая нагревается сверхвысокочастотным сигналом и изменяет свое сопротивление. Если через болометр пропускать небольшой постоянный ток, то изменение сопротивления обнаруживается по изменению напряжения. Обычные параметры болометров следующие: сопротивление 200 *ом*, изменение сопротивления 8 *ом/мвт*, максимальная мощность 15 *мвт*, постоянная времени 300 *мксек*. При токе через болометр 5 *ма* упомянутое изменение сопротивления дает изменение напряжения 0,04 *в* на 1 *мвт* мощности сверхвысокочастотного сигнала.

Одно из наиболее важных преимуществ болометра перед кристаллическим детектором состоит в том, что он дает очень малые шумы на низких (звуковых) частотах. Шумы болометра немного превосходят тепловые шумы, которые для описанного выше болометра составляют $\sim 2 \cdot 10^{-9}$ *в* в полосе 1 *гц*. Если используется усилитель с шум-фактором 100, то может быть зарегистрировано изменение мощности сверхвысокочастотного сигнала на $5 \cdot 10^{-10}$ *вт*. Обычно болометры не успевают следовать за изменениями мощности, происходящими с частотой, большей 10^3 *гц* (постоянная времени $\sim 10^{-4}$ *сек*). Однако для более низких частот модуляции они очень чувствительны и удобны. Более подробное рассмотрение конструкций и применений болометров можно найти в работе Монтгомери [241].

СПИСОК КНИГ ПО СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ТЕХНИКЕ[1])

1. Barlow H. M., Cullen A. L., Microwave Measurements, London, 1950.
2. Bronwell A. B., Beam R. E., Theory and Application of Microwaves, New York, 1947.
3. Lamont H. R. L, Wave Guides, 3d ed., New York, 1950.
4. MIT Radiation Laboratory Series, Vols. I to 28, members of the staff of the Massachusetts Institute of Technology Radiation Laboratory, New York, 1947.
5. Principles of Radar, 3d ed., members of the staff of the Radar School, Massachusetts Institute of Technology, New York, 1952.
6. Moreno T., Microwave Transmission Design Data, New York, 1948.
7. Pollard Ernest C., Julian M. Sturtevant, Microwaves and Radar Electronics, New York — London, 1948.
8. Reich H. J., Ordung P. F., Kraus H. L., Skalnick J. G., Microwave Theory and Techiques, New York, 1953.
9. Sarbacher R. I., Edson W. A., Hyper and Ultra-high Frequency Engineering, New York — London, 1943 (см. перевод: Сарбахер Р. и Эдсон В., Техника сверхвысоких частот, Связьиздат, 1947).

---

[1]) Звездочками отмечены работы, добавленные редакторами перевода.—*Прим. Ред.*

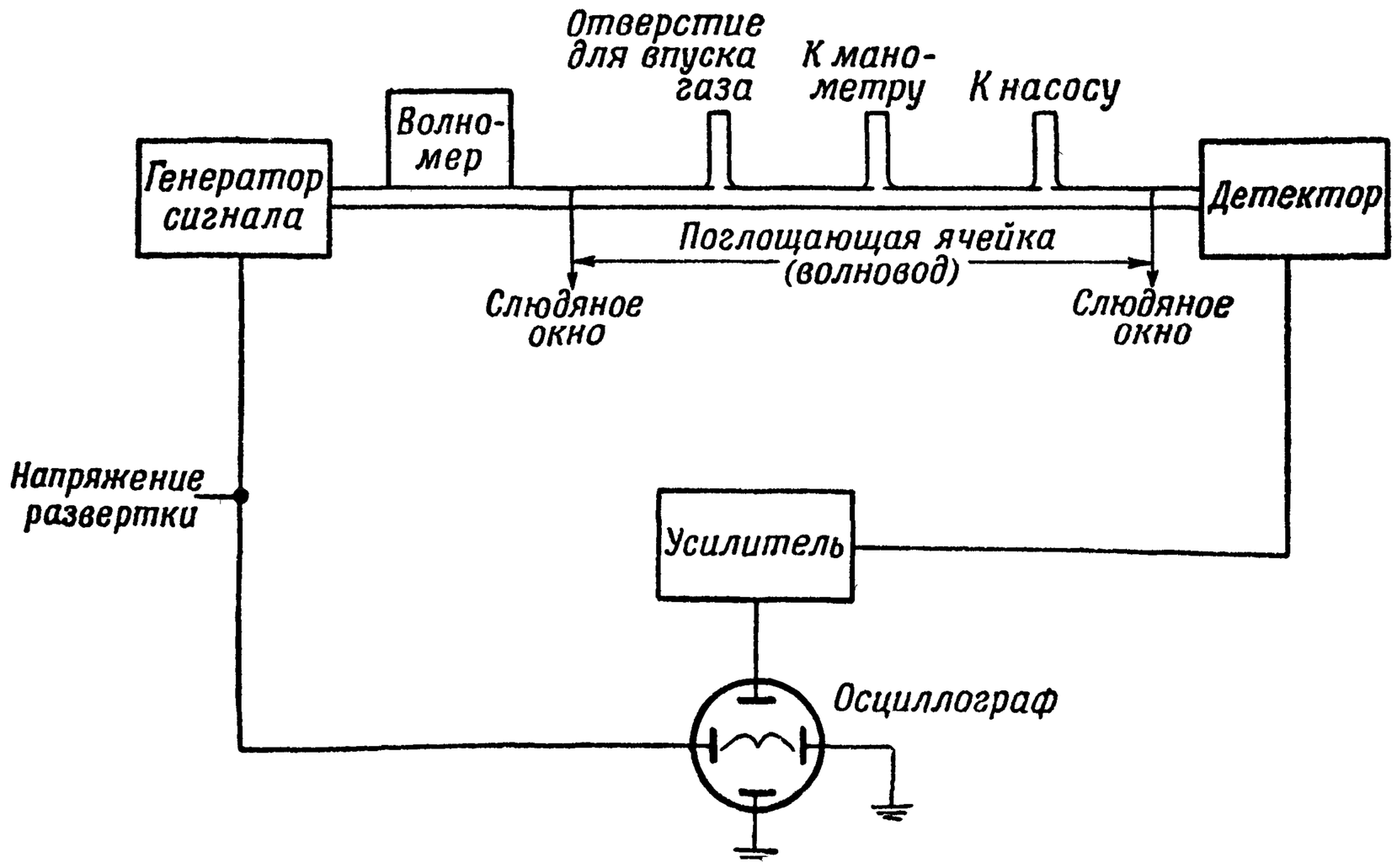
10. Skilling H. H., Fundamentals of Electric Waves, 2d ed., New York — London, 1948.
11. Slater J. C., Microwave Electronics, New York, 1950.
12. Slater J. C., Microwave Transmission, New York, 1942 (см. перевод: Слетер Дж., Передача ультракоротких радиоволн, Гостехиздат, М.—Л., 1947).
13. Wind M., Rapaport H., Handbook of Microwave Measurements, Polytechnic Institute of Brooklyn Microwave Research Institute, Brooklyn, 1954.
14*. Рамо С. и Уиннери Д., Поля и волны в современной радиотехнике, М. Л., 1950.
15*. Линии передачи сверхвысоких частот, Советское радио, 1951.
16*. Техника измерений на сантиметровых волнах, Советское радио, 1949.
17*. Антенны сантиметровых волн, Советское радио, 1950.
18*. Распространение ультракоротких радиоволн, Советское радио, 1954.
19*. Введенский Б. А., Аренберг А. Г., Радиоволноводы, М.—Л., 1946.
20*. Вайнштейн Л. А., Электромагнитные волны, Советское радио, 1957.
21* Доброхотов Б. А., Радиотехнические измерения на сантиметровых волнах, Советское радио, 1948.

Глава 15

РАДИОСПЕКТРОСКОПЫ

§ 1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ И ПРЕДЕЛЬНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

Сверхвысокочастотное поглощение в газах обычно обнаруживается при пропускании сигнала от генератора через длинную волноводную ячейку, содержащую газ, и при измерении величины принимаемого сигнала как функции частоты. Если давление газа достаточно низкое, так что ширина



Ф и г. 97. Схема простого радиоспектроскопа.

линий поглощения порядка 1 *мгц*, то упомянутые измерения удобно производить при периодическом качании частоты генератора с подачей напряжения качания на горизонтально отклоняющие пластины осциллографа, а напряжения, соответствующего уровню принимаемого сигнала, — на вертикально отклоняющие пластины. Таким образом, система, изображенная на фиг. 97, воспроизводит спектр на экране осциллографа. Частота генератора качается в диапазоне шириной всего от 10 до 50 *мгц*; для отыскания линии поглощения или перехода от одной линии к другой частота изменяется вручную. Если, как это обычно и бывает, в качестве генератора применяется отражательный клистрон, то качание частоты порядка 30 *мгц* может быть получено электрическим способом — изменением напряжения на отражателе.

Тип спектроскопа, показанный на фиг. 97, прост и удобен при условии, что линии поглощения обеспечивают изменения мощности более чем на 0,1%. Однако многим линиям соответствует очень слабое поглощение, так что даже с ячейкой длиной в несколько метров на экране осциллографа приходится наблюдать изменение мощности, обусловленное поглощением в газе, всего в одну миллионную часть или меньше этого.

Зависимость выходной мощности генератора от частоты, а также из-

менение передачи мощности вследствие отражений и образования стоячих волн в волноводе легко могут привести к искажениям. Эти трудности являются главной причиной того, что спектроскопом данного типа возможно обнаружение лишь линий с коэффициентом поглощения, большим 10^{-6} $см^{-1}$, который обеспечивает 0,1-процентное изменение мощности в поглощающей ячейке длиной 10 $м$. Другим типом искажающих флуктуаций является «тепловой шум». Электромагнитное излучение в волноводе и детекторе, вызванное тепловым возбуждением их электронов, является единственным принципиально не устранимым искажающим фактором. Другие причины искажений в принципе могут быть устранены, так что именно тепловые шумы ограничивают ту предельную чувствительность, которой можно достигнуть. Ниже как раз рассматривается этот предел для наименьшего обнаруживаемого коэффициента поглощения в случае «идеального» спектроскопа, т. е. спектроскопа, чувствительность которого ограничена лишь тепловым шумом.

При прохождении мощности P_0 через волновод она уменьшается благодаря потерям в стенках волновода, а также вследствие возможного поглощения в газе. Оба эти источника затухания характеризуются коэффициентами затухания α_0 и $\alpha_{газ.}$. Таким образом, мощность, прошедшая через волновод длины L, характеризуется выражением

$$P = P_0 e^{-(\alpha_0 + \alpha_{газ.})L}. \tag{15.1}$$

Если газ отсутствует, то $P = P_0 e^{-\alpha_0 L}$, так что изменение мощности, обусловленное газом, равно

$$\Delta P = P_0 e^{-\alpha_0 L}(1 - e^{-\alpha_{газ.} L}) \approx \alpha_{газ} L P_0 e^{-\alpha_0 L}. \tag{15.2}$$

Здесь экспонента заменена ее разложением в ряд, поскольку нас интересуют очень слабые поглощения, такие, что $\alpha_{газ.} L \ll 1$.

Чтобы найти минимальное обнаруживаемое поглощение, необходимо также вычислить флуктуации мощности, вызванные тепловым возбуждением. Рассмотрим волновод достаточно большой длины L, в котором при частотах, близких к ν, может распространяться только один тип волн. Будем считать, что потери в волноводе отсутствуют и что волновод замкнут накоротко с обоих концов. По существу этот волновод представляет собой объемный резонатор, резонансные частоты которого определяются равенством $n = 2L/\lambda_g$, где λ_g — длина волны, распространяющейся в волноводе, а n — целое число. Поскольку λ_g мало отличается от длины волны в свободном пространстве (в большинстве практических случаев $\lambda_g \approx 1{,}2\lambda_0$), будем считать $n = 2L/\lambda$ и пренебрегать изменениями длины волны и скорости распространения в волноводе. При этом n будет определяться равенством $n = 2L\nu/c$. Пока $kT \gg h\nu$, справедлив классический закон равномерного распределения энергии по степеням свободы и средняя энергия каждого типа колебаний равна kT. Так как число типов волн в частотном интервале $d\nu$ равно $dn/d\nu = 2L/c$, то плотность энергии в этом частотном интервале равна

$$\frac{dW}{d\nu} = \frac{2LkT}{c} \quad \text{или} \quad \Delta W = \frac{2LkT}{c}\Delta\nu. \tag{15.3}$$

Каждую стоячую волну можно разложить на две бегущие волны равной амплитуды, распространяющиеся в противоположных направлениях. Энергия каждой волны равна половине энергии стоячей волны, так что полная энергия, перемещающаяся за секунду по волноводу в одном направлении, равна половине плотности энергии на единицу длины, умноженной на скорость c, т. е.

$$\frac{c\Delta W}{2L} = kT\Delta\nu. \tag{15.4}$$

Это и есть тепловая мощность в частотном интервале $\Delta\nu$, распространя-

ющаяся в любом направлении по волноводу. Она не зависит от длины волновода и будет такой же и для бесконечного волновода или его практического эквивалента — конечного волновода с потерями, или волновода, нагруженного на согласованную нагрузку. Например, тепловая мощность, поступающая из волновода на согласованный кристаллический детектор, описывается выражением (15.4). Если вся система находится в тепловом равновесии, то в свою очередь кристалл должен излучать в волновод такую же мощность.

Тепловая энергия $kT\Delta\nu$ вызывает флуктуационный сигнал на кристаллическом детекторе. На первый взгляд может показаться, что сигнал, вызванный поглощением в газе, будет различимым, если изменение мощности, регистрируемое кристаллом, будет больше, чем тепловая мощность $kT\Delta\nu$. Однако тепловая мощность связана с напряженностью поля в волноводе, которая складывается с напряженностью поля сверхвысокочастотного сигнала, вызывая изменения мощности, регистрируемые кристаллом, значительно большие чем $kT\Delta\nu$.

Для удобства будем считать, что сверхвысокочастотный сигнал, передаваемый от генератора сигнала, характеризуется напряжением $V^2 = 2ZP$, где P — мощность, Z — полное сопротивление волновода, а V — амплитуда напряжения волны, излучаемой генератором сигнала. Такое же напряжение, вызванное тепловым излучением, будет равно $(\Delta V)^2 = 4ZkT\Delta\nu$, где добавочный множитель 2 необходим вследствие того, что волна теплового излучения существует в каждом направлении распространения вдоль волновода и каждая вносит свой вклад в флуктуации напряжения на детекторе. Суммарный поток мощности в волноводе (при отсутствии поглощения в газе) равен

$$\frac{(V \pm \Delta V)^2}{2Z} = P \pm 2\sqrt{2kTP\Delta\nu} + 2kT\Delta\nu. \qquad (15.5)$$

Это равенство показывает, что тепловое излучение вызывает изменение мощности на величину, приблизительно равную $\sqrt{PkT\Delta\nu}$, что значительно больше, чем сама тепловая мощность, так как обычно $P \approx 10^{12} kT\Delta\nu$. Чтобы сигнал был различимым, изменение мощности должно быть приблизительно равным или большим чем $\sqrt{PkT\Delta\nu}$. Используя равенство (15.2), можно получить наименьший различимый коэффициент поглощения для волновода длины L, равный

$$\alpha_{\text{газ.}} L P_0 e^{-\alpha_0 L} \approx 4\sqrt{2P_0 e^{-\alpha_0 L} kT\Delta\nu} \qquad (15.6)$$

или

$$\alpha_{\text{газ.}} = \frac{4}{L}\sqrt{\frac{2kT\Delta\nu}{P_0 e^{-\alpha_0 L}}}. \qquad (15.7)$$

Это выражение минимально при некоторой оптимальной длине волновода

$$L_{\text{опт.}} = \frac{2}{\alpha_0}, \qquad (15.8)$$

при которой

$$\alpha_{\text{газ. (мин.)}} = 2e\alpha_0\sqrt{\frac{2kT\Delta\nu}{P_0}}. \qquad (15.9)$$

Тот же результат получается при более строгом выводе (Таунс и Гепвинд [350], а также Горди [299], Колс [474]).

Для определения резонанса в газе вместо поглощения можно использовать также и явление дисперсии или изменения диэлектрической постоянной. Можно показать (Таунс [696]), что предельная чувствительность в этом случае будет той же, что и в случае поглощения.

Оптимальная длина волновода $L = 2/\alpha_0$ обычно равна от 5 до 30 *м*, так как $\alpha_0 \approx 10^{-3}$ *см*$^{-1}$. Если мощность сигнала в волноводе равна 1 *мвт*, а полоса пропускания детектора 30 *гц*, то наименьший различимый коэффициент поглощения будет следующим: $\alpha_{\text{газ. (мин.)}} \approx 10^{-10}$ *см*$^{-1}$. Чувствительность обычных спектроскопов не достигает этой величины; наибольшая чувствительность для полосы пропускания 30 *гц* примерно в 30 раз меньше.

Практическая чувствительность радиоспектроскопов, кроме принципиального ограничения – тепловых флуктуаций, обычно ограничена еще одним из следующих факторов:

1) случайными флуктуациями мощности, возникающими благодаря:

а) шумам, кроме обычных тепловых шумов, вызванным током, текущим через кристалл;

б) шумам генератора, или изменениям выходной мощности генератора;

в) шумам в усилительных цепях;

2) изменениями мощности при изменении частоты в результате:

а) зависимости мощности генератора от частоты;

б) изменения с частотой коэффициента передачи волновода, поглощающей ячейки и детектора;

3) потерями при преобразовании в кристаллическом детекторе, т. е. потерями мощности при преобразовании детектором сверхвысокочастотного сигнала в сигнал более низкой частоты.

Первый и третий факторы обычно принимаются в расчет введением коэффициента шума N, или шум-фактора, на величину которого изменяется отношение мощности шумов к мощности сигнала, проходящего через усилительные цепи. Так, для $N = 1$ мощность сигнала, равная $kT\Delta\nu$, будет равна мощности шумов, но для $N = 20$ мощность сигнала должна быть в 20 раз больше, чтобы быть равной мощности шумов. Поэтому для реальной системы выражение (15.9) принимает вид

$$\alpha_{\text{газ (мин)}} = 2e\alpha_0 \sqrt{\frac{2kT\Delta\nu N}{P}}. \qquad (15.10)$$

Шум-фактор N в некоторых пределах зависит от мощности и частоты. В обычном радиоспектроскопе N равно 10^3; это значение получено на основе того факта, что наблюдаемая величина $\alpha_{\text{газ. (мин.)}}$ в 30 раз больше идеальной величины. То, что шум кристалла, а следовательно, и шум-фактор уменьшаются с уменьшением тока, означает, что для оптимальной чувствительности волновод должен быть несколько более длинным, чем вытекает из (15.8). Однако из (15.7) следует, что при небольших отличиях длины от оптимальной чувствительность меняется мало, так что точное значение оптимальной длины не является существенным.

Обычно самым неприятным источником случайных шумов является детектор, у которого шум на низких частотах много больше тепловых шумов (см. гл. 14); очень важно выбрать кристаллы с низким уровнем шумов. Шумы генераторной лампы обычно меньше шумов кристалла, однако некоторые клистроны имеют области частот, в которых шум велик (чаще всего на краю зоны генерации). Шумы генератора в случае необходимости всегда могут быть уменьшены с помощью мостовой схемы или систем компенсации.

Наиболее трудноустранимым источником систематических изменений мощности с частотой являются отражения, или стоячие волны в поглощающей ячейке, которые изменяют коэффициент передачи мощности от генератора к кристаллу. Изменение частоты генератора приводит к изменению отраженного сигнала, что вносит искажения в полезный сигнал. Если длина волноводной ячейки равна L, а отражения появляются вблизи концов ячейки, то максимумы и минимумы будут повторяться каждый раз, когда частота генератора изменится на $c/2L$. Если ячейка длинная, эти отражения вызовут узкие выбросы, которые очень похожи на линии поглощения.

Эти выбросы могут быть уменьшены введением аттенюатора между двумя источниками отражений. Хорошо согласованный аттенюатор может уменьшить такого типа изменения мощности до величины 0,1%, но даже такие выбросы затрудняют определения поглощения в газе, если оно много меньше этой величины. Таким образом, простой радиоспектроскоп, схема которого изображена на фиг. 97, пригоден лишь для изучения сильных линий поглощения.

Отличить линии поглощения от шумов или отражений можно с помощью электрических фильтров. В волноводе, который имеет не очень большую длину, отражения вызывают более медленные изменения мощности с изменением частоты, чем линия поглощения, так что изменения мощности, обусловленные отражениями, могут быть устранены с помощью фильтра, пропускающего лишь высокие частоты. Так как шумы проявляются на всех частотах, то бо́льшая часть шумов может быть устранена отфильтровыванием всех частот, больших, чем необходимо для прохождения линии поглощения. Часто шумы с успехом могут быть устранены при медленном качании частоты генератора в небольшом диапазоне около линии поглощения и срезании всех частот, примерно в 10 раз больших частоты качания; оставшаяся полоса частот достаточна для воспроизведения линии. Если частота качания равна ν_0, то полоса воспроизводимых частот будет $10\,\nu_0$, и если спектральная плотность шумов $P/\Delta\nu$ постоянна, как в случае тепловых шумов, то ν_0 должна быть выбрана как можно более низкой, чтобы полоса воспроизводимых частот была наименьшей. С другой стороны, если преобладают шумы кристалла, то мощность шумов зависит от ν. Из равенства (14.45) вытекает, что спектральная плотность шумов равна $P/\Delta\nu = C/\nu$, где C — постоянная величина. Полная мощность шумов в полосе пропускания дается интегралом

$$P = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{CI^2}{\nu}\, d\nu = CI^2 \log \frac{\nu_2}{\nu_1}\,.$$

Нижний предел ν_1 для пропускаемой частоты должен быть не более чем в 2—3 раза больше частоты качания ν_0, а высшая частота ненамного меньше $10\,\nu_0$. Следовательно,

$$P = CI^2 \log \frac{\nu_2}{\nu_1} \sim CI^2 \log 5$$

и не зависит от частоты качания. Эта независимость мощности шумов от частоты качания (с соответствующей фильтрацией) имеет место лишь в тех случаях, когда преобладающее значение имеют шумы кристалла. Однако когда существенны какие-либо другие источники шумов, качание с низкой частотой сохраняет свои преимущества.

На первый взгляд может показаться, что модуляция мощности клистрона высокой частотой (т. е. порядка 100 *кгц*) и усиление сигнала частотой 100 *кгц* позволит разделить сигнал и шумы кристалла, так как шумы кристалла имеют максимум на низкой частоте, что следует из (14.45). Однако, к сожалению, такая система не дает особых преимуществ, потому что шумы кристалла ведут себя так, как если бы они возникали в переменном сопротивлении, и максимум шумов всегда будет на частоте тока, протекающего через кристалл. Модуляция амплитуды сверхвысокочастотного сигнала частотой 100 *кгц* приводит к тому, что максимум шума будет на частоте 100 *кгц*; никакого увеличения отношения сигнала к шуму это не дает (см. гл. 14, § 18).

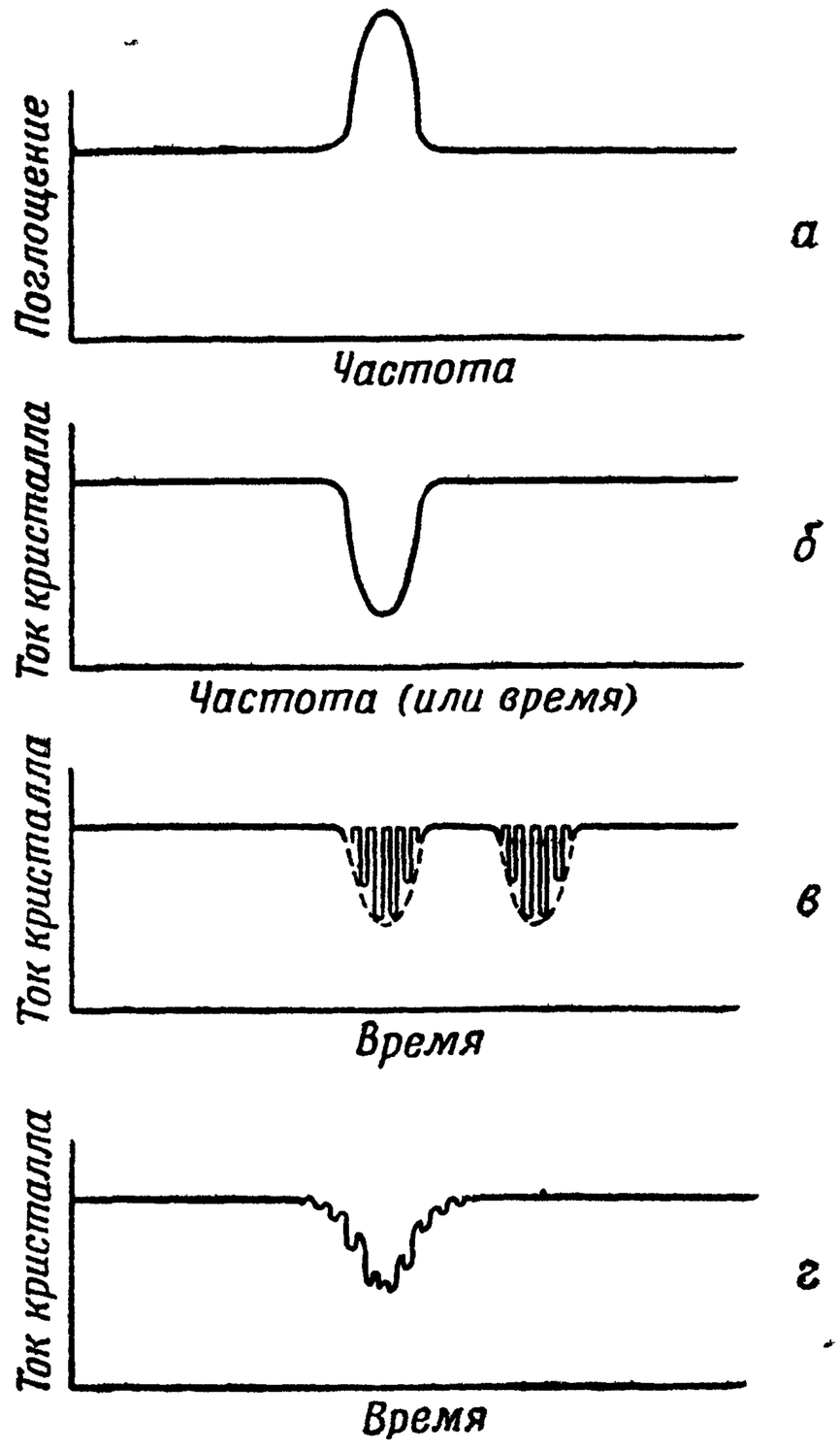
§ 2. ЧАСТОТНАЯ МОДУЛЯЦИЯ ГЕНЕРАТОРА

Отношение сигнала к шуму может быть значительно увеличено, если в добавление к низкой частоте качания осуществить небольшую модуляцию частоты клистронного генератора с частотой порядка 100 *кгц* (Горди [299],

Хершбергер [307]). Для этой цели на клистрон подается дополнительное синусоидальное или прямоугольное напряжение качания. Если в какой-нибудь момент частота клистрона совпадет с максимумом линии поглощения, а на отражатель подан импульс напряжений, то частота клистрона сдвинется, поглощение исчезнет и на кристалл попадет бóльшая мощность. При модуляции частотой 100 *кгц* линия появится и исчезнет 100 000 раз в 1 *сек*. При наличии линии поглощения модуляция с частотой 100 *кгц* проявится в виде пульсаций тока кристалла, которые могут быть усилены резонансным усилителем. Если усилитель настроен на частоту 100 *кгц*, то усиливаться будут лишь те компоненты шума, которые находятся около этой частоты, а они значительно меньше низкочастотных компонент. Отметим, что такая частотная модуляция не вызывает большой модуляции тока кристалла, как это было бы в случае амплитудной модуляции сигнала генератора.

Сильные изменения выходной мощности при изменении частоты, как, например, вызванные отражениями обычного типа, также могут иметь составляющие с частотой 100 *кгц*, которые часто ошибочно принимаются за линии поглощения. Изменения коэффициента передачи мощности, вызванные отражениями, обычно более медленны, чем те, которые вызваны линиями поглощения, и поэтому их можно отличить. Однако изменения мощности вследствие отражений являются существенным ограничением предельной чувствительности спектроскопа этого типа.

На фиг. 98 показаны формы тока кристалла для спектроскопа простого типа и для спектроскопа с частотной или двойной модуляцией. Если отклонение частоты клистрона больше ширины линии поглощения, то линия появляется дважды (фиг. 98, *в*), причем фаза выходного сигнала отличается на 180°.



Фиг 98 Линия поглощения (*а*) и форма соответствующих сигналов.

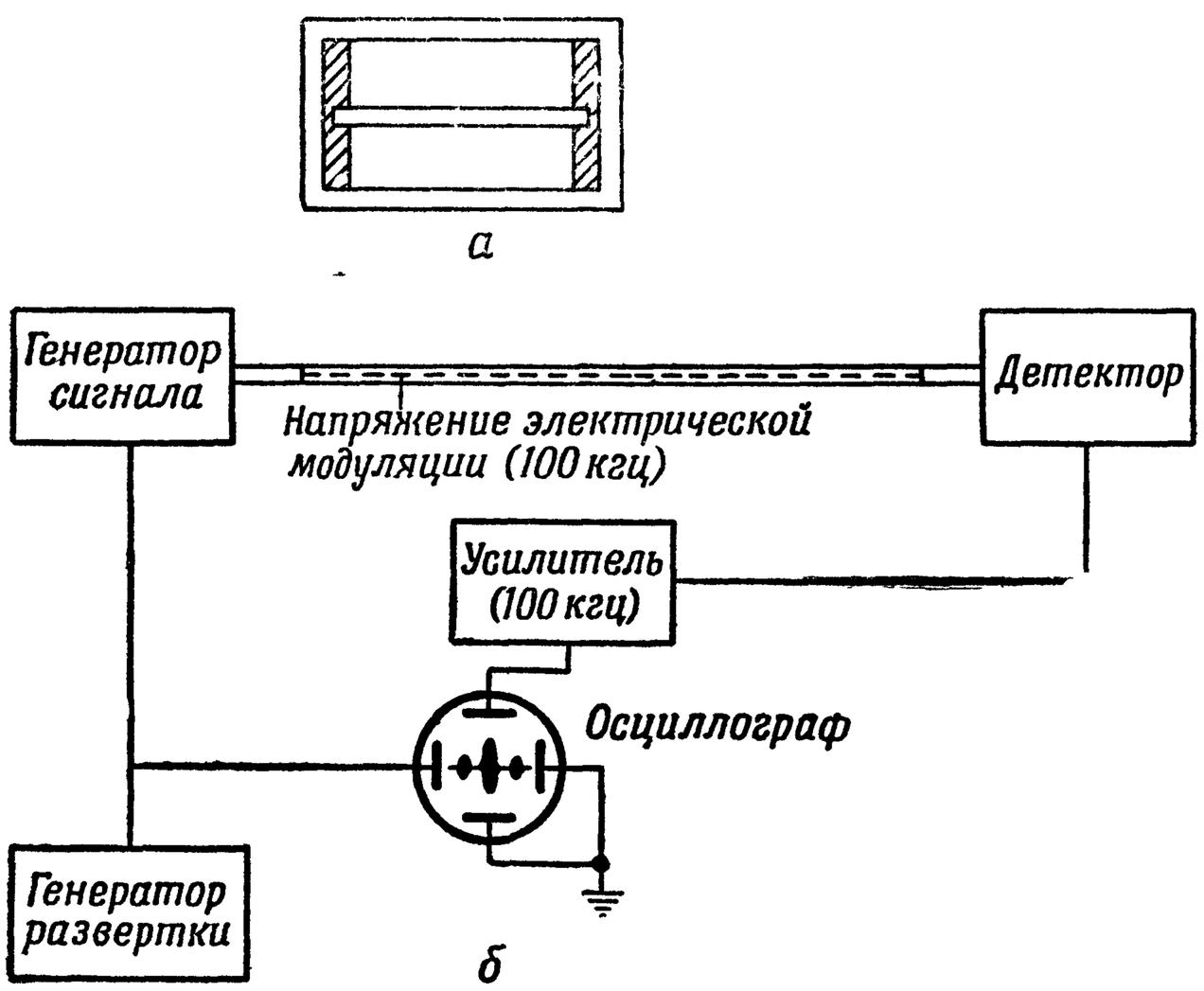
б—простой спектроскоп, *в*—спектроскоп с частотной модуляциеи (большая амплитуда) источника сверхвысокой частоты и медленным качанием частоты, *г*—то же, что и *в*, но модуляция с малой амплитудой

Если смещение частоты клистрона при модуляции мало по сравнению с шириной линии, то частотномодулированные составляющие тока кристалла пропорциональны наклону кривой поглощения. Можно сказать, что кривая «дифференцируется», и в точках наибольшего наклона касательной появляются два максимума сигнала на частоте модуляции; в максимуме поглощения выходной сигнал равен нулю. Для линии, имеющей форму Лорентца, представленной первым членом выражения Ван-Флека и Вайскопфа [см. (13.19)], эти пики окажутся на расстоянии $\Delta\nu/\sqrt{3}$ от центра линии поглощения, где $\Delta\nu$ — ширина линии.

Частотная модуляция прямоугольными импульсами, как было принято выше, дает наиболее точное воспроизведение формы линии или ее производных (Хартц и Ван-дер-Циль [494]). Однако для простоты можно использовать и синусоидальную модуляцию (Горди и Кесслер [222], Уотс и Вильямс [268]), при этом уменьшение чувствительности будет небольшим, но форма линии исказится.

§ 3. МОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДУЛЯЦИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

При наложении электрического поля частоты поглощения полярной молекулы сдвигаются благодаря эффекту Штарка (см. гл. 10). Если в некоторый момент частота клистрона совпадает с максимумом линии поглощения, то при наложении электрического поля поглощение уменьшится. Таким образом, помещая газ в периодически прерываемое электрическое поле, можно получить высокочастотную модуляцию (Юз и Вильсон [230], Мак-Афи, Юз, Вильсон [423]). Кроме ослабления шумов кристалла и ламп, этот метод имеет очень большое преимущество, заключающееся в том, что спектроскоп будет почти нечувствительным к систематическим изменениям мощности, вызванным любой из причин, за исключением поглощения в газе. Отражения и изменения мощности клистрона, связанные с низкочастотным качанием частоты при высокочастотной модуляции, обычно вызывают очень слабые мешающие сигналы. Этот тип спектроскопа был предложен Юзом и Вильсоном [230].



Фиг. 99. Поперечное сечение волновода, предназначенного для молекулярной модуляции электрическим полем (*а*), и блок-схема спектроскопа с молекулярной модуляцией электрическим полем (*б*).

В спектроскопе с молекулярной модуляцией электрическим полем почти всегда используется модуляция прямоугольными импульсами, причем в промежутках между соседними импульсами поле равно нулю. В течение этого полупериода кривая поглощения имеет такую форму, какая будет для несмещенной линии, тогда как в течение следующего полупериода появляется спектр Штарка. С помощью фазового детектора на экране осциллографа видна как линия поглощения, так и перевернутая кривая, обусловленная эффектом Штарка. Эта кривая может быть также использована для идентификации переходов, или измерения дипольного момента молекул.

На фиг. 99 изображены поперечное сечение волноводной ячейки, применяемой для молекулярной модуляции электрическим полем, и блок-схема установки. Такой спектроскоп был описан несколькими авторами (Стрендберг, Вентинк и Кил [445], Мак-Афи, Юз и Вильсон [423], Шарбо [548]). Ячейка обычно представляет собой отрезок волновода длиной ~ 3 *м*, ибо оптимальная длина уменьшается благодаря сильному затуханию в штарковской пластине и изоляторах, которые ее поддерживают. Ячейкой может служить обычный волновод, в центре которого параллельно широким стенкам волновода, т. е. перпендикулярно сверхвысокочастотному электрическому полю, помещается плоская пластина. Пластина поддерживается полосками хорошо изолирующего материала, например полистирола или тефлона, в которых прорезаны направляющие пазы. Вывод от электрода осуществляется при помощи проводника, соединенного с герметическим контактом в боковой стенке волновода и с винтом, ввернутым в пластину. Для

высоких температур вместо пластмасс лучше использовать другой материал для изолятора, а именно полоски слюды (Рюгер, Лайонс и Наккольс [680]).

В большинстве случаев поперечные размеры волновода определяются передаваемой длиной волны, но иногда, чтобы уменьшить плотность сверхвысокочастотной энергии и таким образом избежать насыщения, удобно иметь бóльшие размеры. Однако бóльшие размеры требуют большей величины напряжения для достижения данной напряженности поля. Достаточно большая величина напряженности модулирующего поля необходима для того, чтобы все составляющие штарковского спектра были смещены, если это возможно, более чем на ширину линии. С другой стороны, некоторые из составляющих (обращенные фазовым детектором) будут совпадать с основной линией и вычитаться из нее. Обычно для линии с малой величиной J для получения эффекта Штарка первого порядка достаточно напряженности порядка нескольких вольт на сантиметр. В случае эффекта Штарка второго порядка, могут потребоваться поля от нескольких сотен до нескольких тысяч вольт на сантиметр.

Жесткие требования к генератору прямоугольных импульсов обусловлены емкостью между центральной пластиной и волноводом, которая может достигать величины 1000 *пкф*. Генератор должен иметь низкое выходное сопротивление и быть способным давать большой ток на выходе. В одном из таких генераторов, изготовленном Гешвиндом для лаборатории излучения Колумбийского университета, синусоидальное напряжение от генератора на 100 *кгц* преобразуется в прямоугольные импульсы путем отсечки в нескольких каскадах усилителя на пентодах, работающих в режиме насыщения.

Необходимую низкую величину сопротивления на выходе обеспечивает конечный каскад, состоящий из катодного повторителя на двух лампах 829B или 3E29, включенных параллельно. Дополнительное устройство, состоящее из регулируемого источника постоянного напряжения, обеспечивает совпадение начала прямоугольного импульса с моментом, когда напряжение между штарковским электродом и волноводом равно нулю. Для линий, обладающих лишь слабым эффектом Штарка второго порядка, иногда удобно устанавливать постоянное напряжение таким образом, чтобы в отсутствие прямоугольного импульса напряжение было на несколько сотен вольт выше нуля. Так как эффект Штарка второго порядка пропорционален квадрату поля, то указанная разность напряжений вызывает бóльшую модуляцию при большей напряженности постоянного поля.

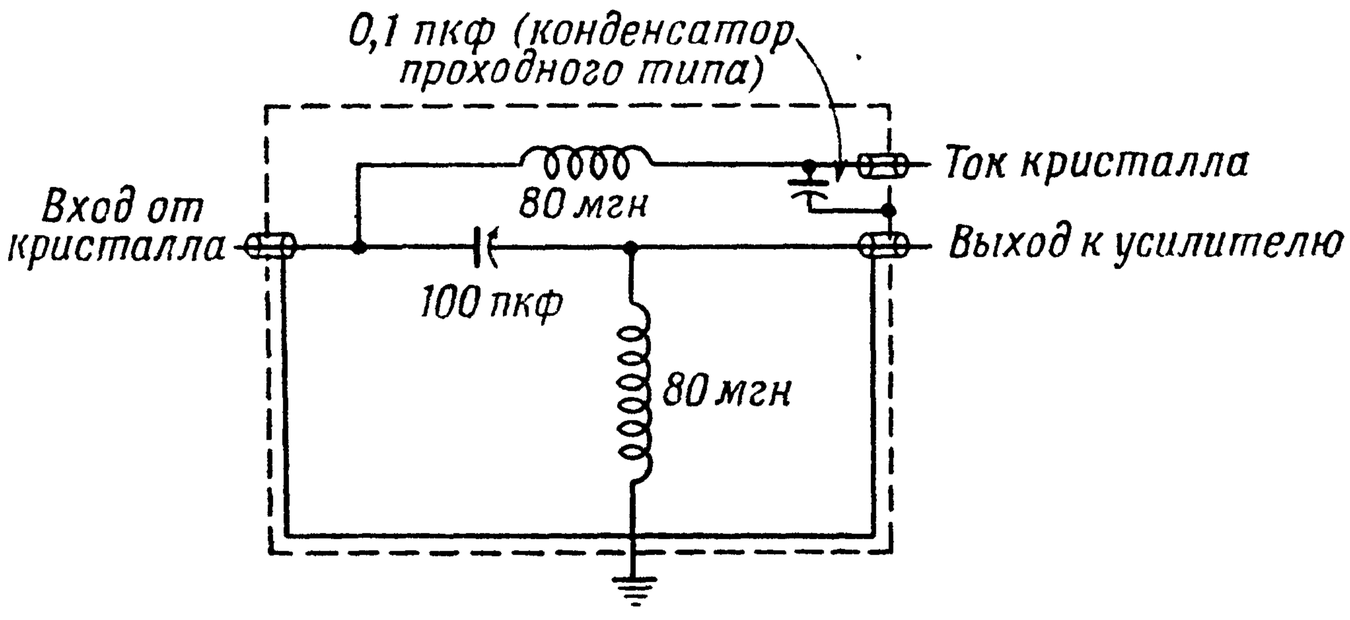
В другом типе генератора прямоугольных импульсов (Хедрик [399, 624], Шарбо [548]) используются две группы выходных ламп, включенных параллельно. Одна группа, соединенная с высоковольтным источником напряжения, заряжает емкость штарковского электрода, а вторая группа разряжает эту емкость в течение второго полупериода. Обе группы выходных ламп запускаются в нужные моменты блокинг-генератором, синхронизируемым синусоидальным напряжением той же самой частоты, что и прямоугольное напряжение.

Если напряжение прямоугольной формы должно быть очень близко к нулю в течение одного полупериода, то необходимо использовать добавочный фиксирующий диод. Так, например, аноды одной группы запускаемых выходных ламп могут находиться под высоким положительным напряжением, а катоды другой группы — под напряжением около —40 *в*.

Фиксирующие диоды присоединяются к земле так, чтобы напряжение не могло уменьшиться до отрицательной величины, а сразу устанавливалось около нуля. Этот тип схемы может обеспечить лучшую форму и более высокое напряжение импульсов прямоугольной формы на высоких частотах, чем усилитель с отсечкой, но при изменении частоты необходимо перестраивать блокинг-генератор.

§ 4. РЕЗОНАНСНЫЕ УСИЛИТЕЛИ

Усилители, настроенные на частоту модуляции, должны обладать значительным коэффициентом усиления и достаточно низким уровнем шумов. Так как сигнал наиболее слабый в первом каскаде усиления, то именно этот каскад наиболее критичен с точки зрения шумов. Действительно, напряжение сигнала на входе может быть равно уровню шумов, который для полосы частот 30 *гц* при нескольких сотнях микроампер тока кристалла равен примерно 10^{-9} *в*. Значительное увеличение напряжения сигнала может быть достигнуто использованием последовательных резонансных входных цепей типа изображенных на фиг. 100, настроенных на частоту модуляции. Это устройство можно рассматривать как четырехполюсник, согласующий малое сопротивление кристалла (от 300 до 5000 *ом*) с большим входным сопротивлением усилителя. Так как выходное сопротивление согласующего четырехполюсника велико, то кабель, соединяющий его с усилителем, должен иметь



Ф и г. 100. Резонансная входная цепь усилителя.

небольшую длину и малую емкость. Очень важно обеспечить надежную экранировку четырехполюсника. Схема на фиг. 100 включает в себя также отдельный фильтр, пропускающий низкие частоты, который позволяет измерять постоянный ток кристалла. Если во избежание насыщения необходимо работать при низких уровнях мощности, таких, что шумы кристалла и сигнал будут малыми, то за резонансной входной цепью может стоять каскад усилителя, использующий лампу с низким уровнем шумов, например 12AY7 (Гуд [489]). При такой комбинации шумы усилителя лишь немногим больше тепловых шумов сопротивления, равного по величине сопротивлению кристалла, т. е. шум-фактор усилителя будет немногим больше единицы.

Обычно легко проверить, является ли усилитель достаточно «бесшумным». Если усилитель «бесшумный», то уменьшение тока кристалла должно вызвать уменьшение шумового напряжения в усилителе или на осциллографе, которое приблизительно пропорционально изменению тока. Такое уменьшение свидетельствует, что источником шумов является или клистронный генератор, или кристалл; обычно это шум кристалла.

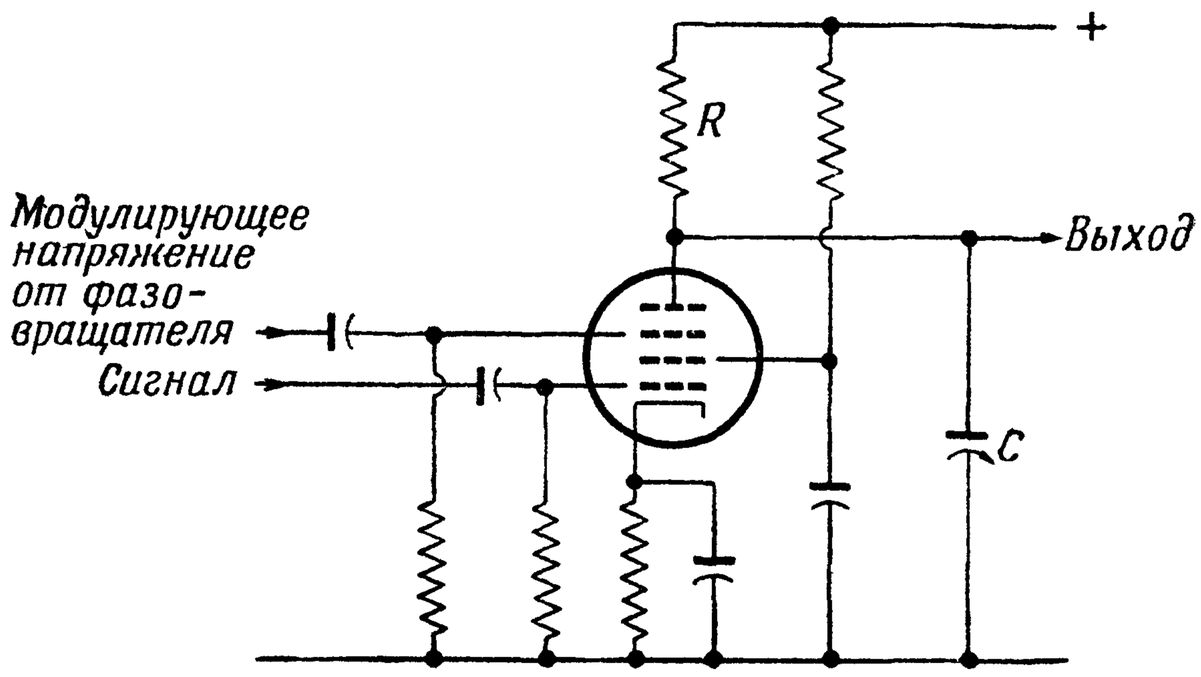
Существуют различные типы усилителей, настроенных на частоту модуляции. Можно использовать обычный широкополосный предварительный усилитель, за которым следует резонансный низкочастотный радиоприемник. Специально изготовленные усилители могут быть несколько проще, поскольку нет необходимости в настройке приемника и в широкой полосе пропускания предварительного усилителя. Возможны многие другие комбинации усилителей; некоторые из них были описаны (Стрендберг, Вентинк и Кил [445], Мак-Афи, Юз и Вильсон [423], Шарбо [548], Гуд [489]).

Чтобы снизить шумы в усилителе, его полоса пропускания должна быть как можно более узкой. Однако при этом линия не будет в достаточной степени воспроизведена, если амплитуда качания частоты клистрона не будет

уменьшена. Более того, слишком узкая полоса пропускания усилителя может привести к ошибкам при измерении частоты [489]. Необходимое отношение ширины полосы пропускания частот к частоте качания для хорошего воспроизведения линии неоднозначно, но обычно оно равно 20. На экране осциллографа с длительным послесвечением нетрудно осуществить качание с частотой, меньшей 1 *гц*.

Если на выходе приемника используется самописец, то медленное изменение частоты клистрона может осуществляться при помощи мотора, так что запись линии может происходить еще более медленно. В этом случае можно использовать полосу пропускания частот в 1 *гц*. Так как шумовая мощность пропорциональна полосе частот, то для хорошей чувствительности необходимы узкая полоса и медленное качание. Такая узкая эффективная полоса пропускания частот наиболее просто достигается с помощью фазового детектора (или, как его иногда называют, синхронного усилителя).

На фиг. 101 изображена схема простого фазового детектора. Сигнал поступает на управляющую сетку пентода усилителя. На антидинатронную сетку через фазовращатель подается высокое напряжение (от 10 до 100 *в* в зависимости от типа лампы) от модулирующего генератора. В течение одного полупериода модулирующего напряжения лампа работает как усилитель в классе *A*. В течение следующего полупериода синхронизирующее напряжение запирает лампу.



Ф и г. 101. Схема фазового детектора

При отсутствии сигнала анодный ток состоит из последовательности импульсов, по одному на каждый период модуляции. Когда приходит сигнал той же самой частоты и фазы, импульсы анодного тока увеличиваются, а когда сигнал придет в противофазе — импульсы уменьшаются. Сопротивление нагрузки R и блокировочный конденсатор C дают на выходе напряжение, определяемое средней величиной этих импульсов; время усреднения определяется постоянной RC. Таким образом, модулированный по частоте сигнал в зависимости от фазы будет или увеличивать, или уменьшать это усредненное выходное напряжение. Сигнал любой другой частоты не будет иметь определенной фазы по отношению к напряжению синхронизации и, таким образом, не будет влиять на средний анодный ток или выходное напряжение.

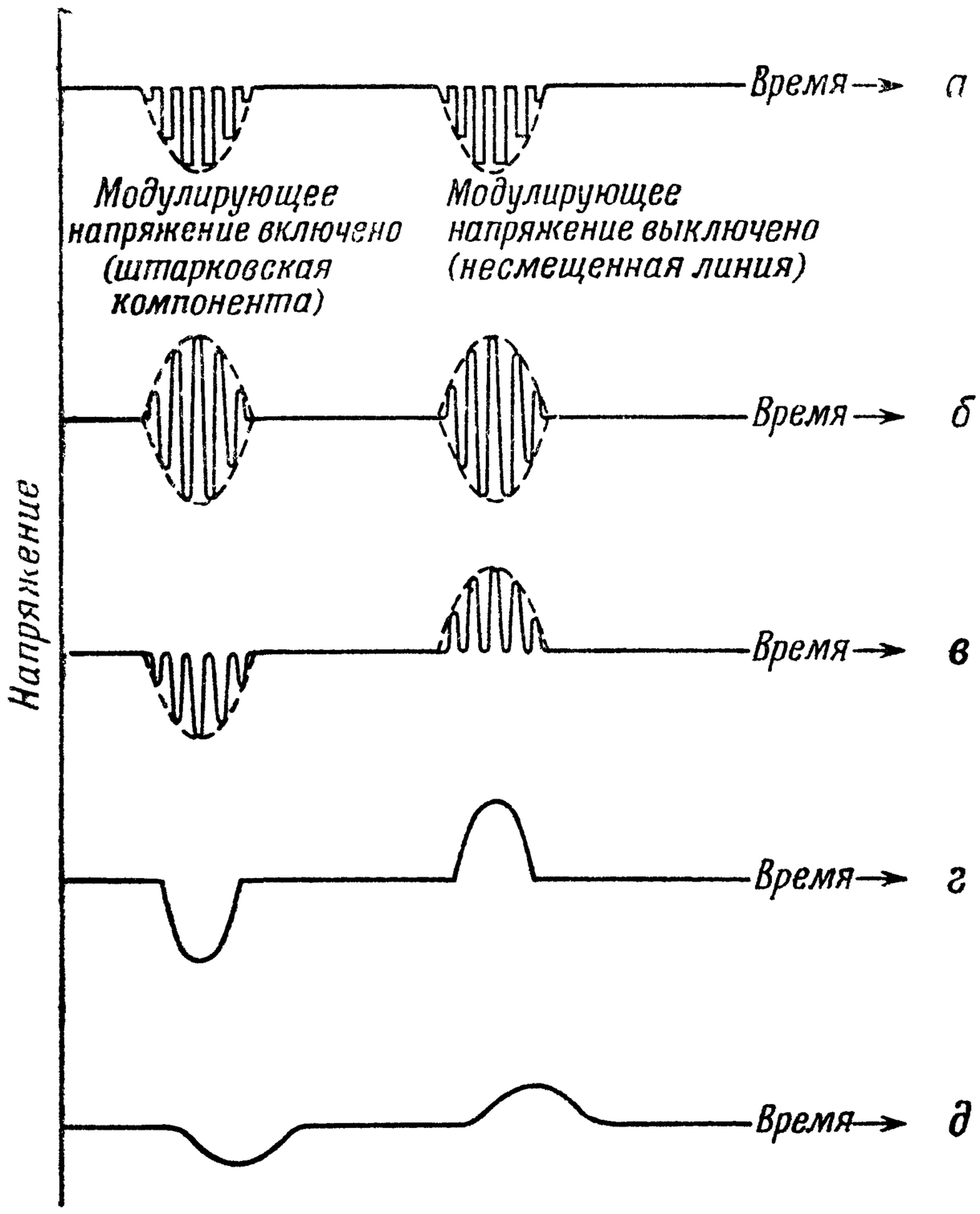
Если постоянная времени RC недостаточно велика, то мешающие сигналы или шумы на частотах, близких к частоте модуляции, могут вызвать флуктуации выходного напряжения. Флуктуации проявляются как неустойчивые сигналы с частотой модуляции, появляющиеся во время качания. Легко показать, что чем больше постоянная времени RC, тем ближе частота мешающих сигналов должна быть к частоте модуляции, чтобы дать сигнал, и тем уже эффективная полоса пропускания.

На фиг. 102 изображены формы сигналов в различных точках спектроскопа с молекулярной модуляцией электрическим полем, в котором использованы резонансный усилитель и фазовый детектор. Фазы указаны словами «выключено» и «включено», относящимися к тем полупериодам модуляции, при которых высокое напряжение соответственно равно или не равно нулю.

Напряжение на выходе соответствует как линии поглощения, так и штарковским компонентам. Штарковская компонента имеет обратный знак по

отношению к основной линии. Предполагается, что линия, изображенная на фиг. 102, имеет лишь одну штарковскую компоненту, но в общем случае их может быть несколько. Чтобы вместе с фазовым детектором указанного типа использовать самописец, средний анодный ток в отсутствие сигнала должен быть сбалансирован при помощи вспомогательного источника напряжения, которым может служить потенциометр, присоединенный к источнику анодного напряжения.

Для большей стабильности балансирующее напряжение может сниматься со второго фазового детектора, фаза которого выбирается такой, чтобы при приеме сигнала анодные токи первого и второго детекторов протекали в противоположных направлениях (Мак-Афи, Юз, Вильсон [423]). Для линейности и стабильности можно использовать отрицательную обратную связь (Наккольс и Рюгер [800]).



Фиг 102. Формы сигналов в спектроскопе с молекулярной модуляцией электрическим полем и фазовым детектором.

а—на кристалле; *б*—на выходе резонансного усилителя, *в*—на выходе детектора (очень малая постоянная времени); *г*—на выходе детектора (бо́льшая постоянная времени); *д*—на выходе детектора (очень большая постоянная времени).

Основное преимущество синхронного усилителя заключается в том, что он обеспечивает очень узкую полосу пропускания на любой из частот. Если фазовый детектор используется как часть усилительной системы, то эффективная полоса пропускания, т. е. полоса, в которой принимается шумовой сигнал, обратно пропорциональна постоянной времени:

$$\Delta\nu_2 = \frac{1}{RC}\,.$$

(Подразумевается, что $\Delta\nu_2$— самая узкая полоса системы, что почти всегда имеет место.) При отсутствии синхронизации сигнал просто пройдет через усилитель с полосой $\Delta\nu_1$, затем будет выпрямлен обычным детектором, за которым следует фильтр с постоянной времени RC или полосой $\Delta\nu_2$. При этом эффективная полоса частот будет значительно больше $\Delta\nu_2$. Это вызвано тем, что пары шумовых компонент во всей полосе пропускания усилителя $\Delta\nu_1$, смешиваясь в детекторе, дают в сумме частоты, лежащие в пределах полосы $\Delta\nu_2$. Эффективная полоса этой системы равна $\sqrt{\Delta\nu_1\Delta\nu_2}$, так что шумовая мощность может быть значительно больше той, которая получается при применении синхронного усилителя.

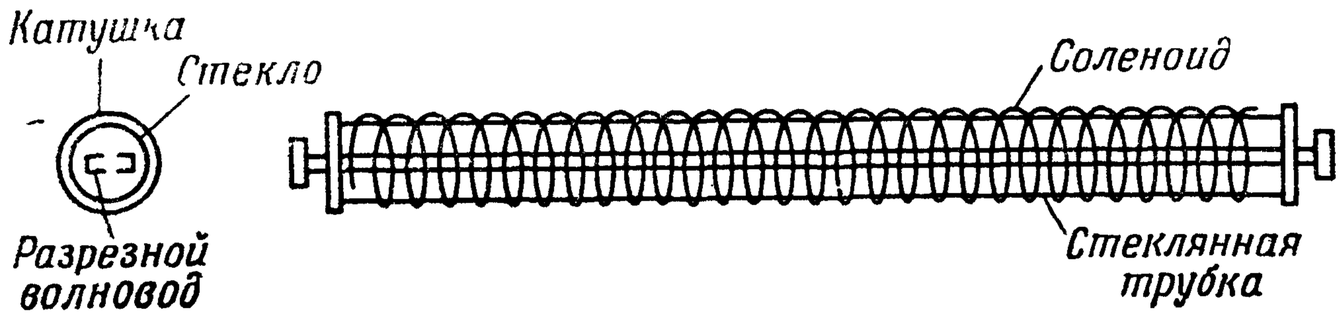
Если постоянная времени детектора очень велика по сравнению с периодом качания, то выходное напряжение не сможет достаточно быстро изменяться и точно воспроизводить форму линии. В этом случае линия будет уширенной и уменьшенной по высоте. Кроме того, максимум ее при качании будет сдвигаться и попадать в точку, соответствующую совсем другой частоте.

Если для уменьшения шумов используется большая постоянная времени (т. е. узкая полоса пропускания), то скорость прохождения линии должна

быть соответственно уменьшена. Максимальное увеличение отношения сигнала к шуму определяется флуктуациями частоты клистрона. Для дальнейшего увеличения этого отношения необходимо увеличение стабильности генератора путем стабилизации частоты с помощью внешнего эталонного резонатора или гармоник кварцевого генератора.

§ 5. СПЕКТРОСКОПЫ С МОЛЕКУЛЯРНОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

В случае парамагнитных молекул, например NO, O_2, NO_2, ClO_2 и свободных радикалов, по аналогии с модуляцией электрическим полем можно осуществить модуляцию магнитным полем. Для наложения переменного магнитного поля волновод помещается в соленоид.



Ф и г. 103 Ячейки для молекулярной модуляции магнитным полем

Если частота модуляции не очень низкая, то волновод необходимо разрезать вдоль, чтобы устранить вихревые токи; эта щель может быть сделана в центре широкой стенки волновода без искажения сверхвысокочастотного поля. Стеклянная трубка, окружающая волновод, служит в качестве каркаса для намотки катушки и удерживает исследуемый газ в области волновода (фиг. 103). При частотах модуляции, меньших 1000 *гц*, продольная щель в волноводе, а следовательно, и стеклянная оболочка не нужны.

Так как при высоких частотах на индуктивности трудно получить прямоугольную форму тока, то можно использовать синусоидальную модуляцию с таким добавлением постоянного тока, чтобы одно крайнее значение амплитуды синусоиды оказывалось примерно при поле, равном нулю. Если мы хотим получить большие токи, то катушка должна быть частью последовательной резонансной цепи.

§ 6. ВЫБОР ЧАСТОТЫ МОДУЛЯЦИИ ДЛЯ СПЕКТРОСКОПОВ

Хотя при возрастании частоты модуляции шумы кристалла уменьшаются [см. (14.45)], кажущаяся ширина линии увеличивается (см. гл. 10). Благодаря прямоугольной модуляции ширина линии несколько больше, чем частота модуляции, так что для узких линий, с которыми обычно сталкиваются в радиоспектроскопии, частота модуляции, много большая 100 *кгц*, используется редко. Для особенно малого расстояния между линиями могут потребоваться даже более низкие частоты модуляции, хотя шумы кристалла при этом возрастут.

Какая бы ни была частота модуляции, усилитель должен иметь по возможности наименьший шум-фактор; его шум должен быть меньше шумов кристалла. В этом случае уменьшение уровня сверхвысокочастотной мощности вызовет уменьшение сигнала, а следовательно, и шумов. Таким образом, отношение сигнала к шуму, грубо говоря, не зависит от уровня мощности. Иногда для спектроскопов с высокой разрешающей способностью требуются очень низкие уровни мощности, чтобы избежать уширения линии благодаря насыщению, и тогда могут понадобиться специальные меры предосторожности для входных цепей усилителя. Если используется такой

низкий уровень мощности, что бóльшая часть шумов обусловлена усилителем, то шум не будет зависеть от сигнала. В этом случае для любого исследуемого сверхвысокочастотного поглощения сигнал будет пропорционален уровню мощности и, таким образом, чувствительность также пропорциональна мощности.

§ 7. СУПЕРГЕТЕРОДИННЫЙ ПРИЕМ

При низких уровнях мощности коэффициент полезного действия кристаллов является низким, так как их выходное напряжение приблизительно пропорционально квадрату амплитуды высокочастотного сигнала. В этих случаях для получения наибольшего отношения сигнала к шуму используется метод супергетеродинного приема. Кроме того, если промежуточная частота достаточно велика (например, от 30 до 60 *мгц*), то шумы кристалла в пределах полосы усилителя промежуточной частоты практически уменьшаются до уровня тепловых шумов.

При супергетеродинном приеме необходим вспомогательный сверхвысокочастотный генератор, частота которого выбирается такой, что разность между частотой сигнала и частотой гетеродина сохраняется постоянной. Частота гетеродина может изменяться синхронно с частотой генератора сигнала при помощи дискриминатора и системы автоматической подстройки частоты (Поллард и Стартевант [330], гл. 8, § 3, Гешвинд [611]), и при изменении частоты генератора сигнала разность между его частотой и частотой гетеродина всегда такова, что на выходе смесителя мы получаем желательную промежуточную частоту.

Для супергетеродинного спектроскопа необходимы отдельный генератор и система автоматической подстройки частоты, это делает его более сложным по сравнению с простым спектроскопом. Обычно гетеродин может автоматически следовать за частотой сигнал-генератора только в пределах довольно ограниченного диапазона. Кроме того, гетеродин является источником добавочных шумов, хотя этот шум всегда может быть уменьшен применением балансного смесителя (Паунд [331])

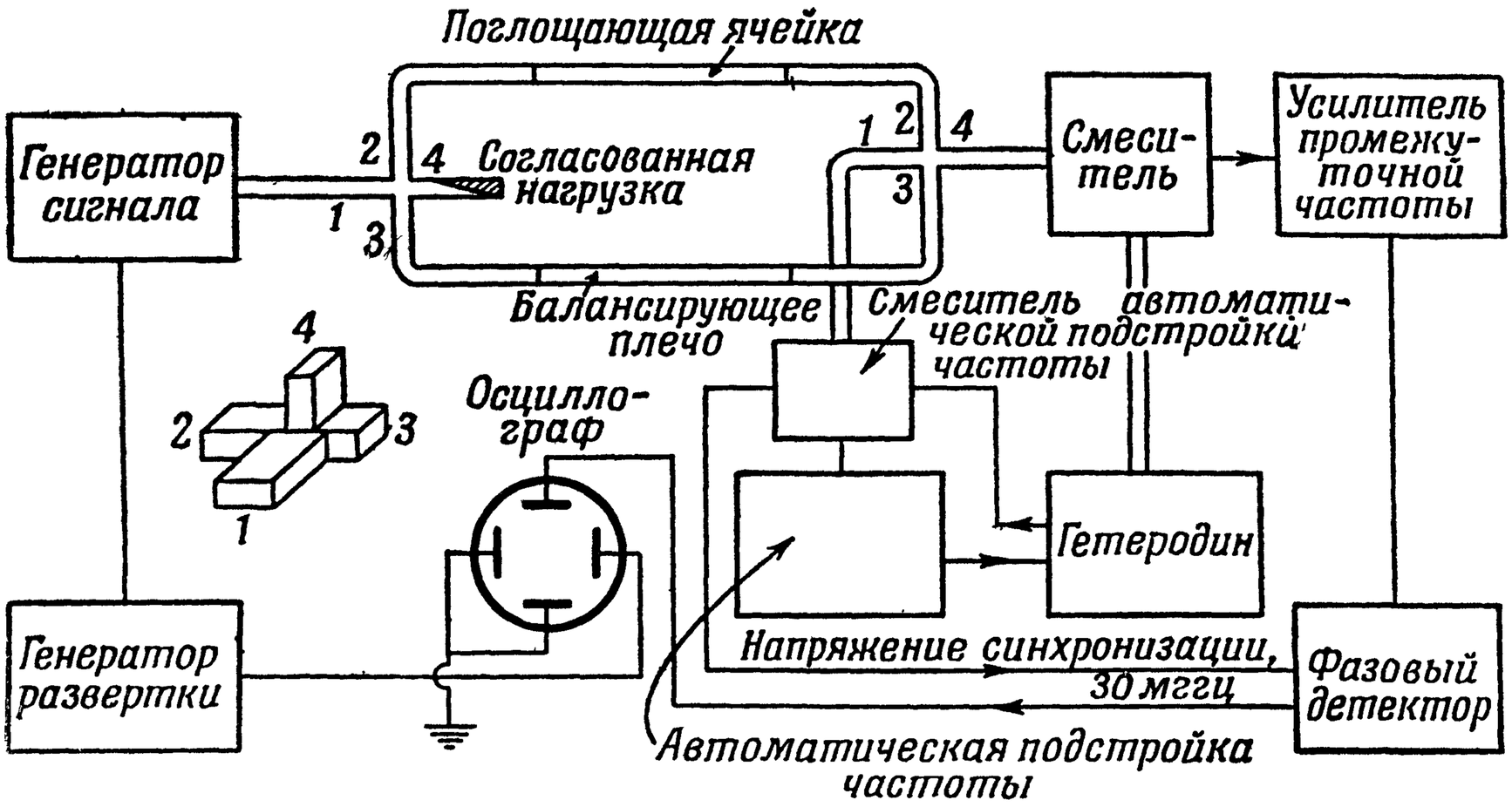
§ 8. МОСТОВЫЕ СПЕКТРОСКОПЫ

Для уменьшения шумов кристалла может быть использован или супергетеродинный прием, или модуляционный метод. Однако сигнал, поступающий от генератора, значительно больше полезного сигнала, вызванного поглощением в газе. Он всегда присутствует на выходе смесителя и усиливается вместе с полезным сигналом. Таким образом, насыщение усилителя благодаря несущему сигналу может наступить раньше, чем полезный сигнал достигнет желательного уровня. Кроме того, слабые флуктуации в источнике питания или в усилителе добавляют шумы к несущему сигналу, которые легко могут быть приняты за изменения уровня сигнала, вызванные поглощением в газе.

Чтобы уменьшить несущий сигнал по сравнению с полезным сигналом, можно использовать схему балансного моста. Соответствующая схема изображена на фиг. 104. Сигнал от генератора разделяется при помощи первого двойного тройника на две части, которые идут по двум волноводным плечам. Одним плечом является поглощающая ячейка, а другое плечо делается как можно более похожим на первое, хотя для окончательного баланса фазы и затухания необходимо принимать специальные меры. Второй двойной тройник соединяет выходы волноводов таким образом, чтобы на смеситель попадал сигнал, являющийся разностью сигналов, передаваемых обоими плечами. Разностный сигнал смешивается с сигналом гетеродина, давая сигнал промежуточной частоты, который затем усиливается в резонансном усилителе промежуточной частоты с фиксированной настройкой

Во втором смесителе суммарный сигнал от обоих плечей второго двойного тройника смешивается с сигналом от гетеродина, давая напряжение второй промежуточной частоты. Этот сигнал используется в качестве синхронизирующего разностного напряжения и также подается на дискриминатор для подстройки частоты гетеродина. Окончательно напряжение с выхода фазового детектора подается на осциллограф или самописец.

Было отмечено, что применение моста позволяет использовать супергетеродинный приемник без перегрузки усилителей промежуточной частоты. Еще одно преимущество применения мостовой схемы заключается в том, что любой шум генератора сигнала появляется в равной степени в обоих плечах



Ф и г. 104. Блок-схема балансного радиоспектроскопа.
Многие детали (например, аттенюаторы и фазовращатели) для простоты не указаны

моста и таким образом взаимно компенсируется. Кроме того, можно добиться, что отражения в плечах моста также будут компенсироваться, хотя отражения вне моста не уничтожаются.

Спектроскоп с мостовой схемой гораздо сложнее в изготовлении и настройке, чем модуляционный спектроскоп. Его баланс может быть надежным лишь в небольшом диапазоне частот, так как оба его плеча не могут быть абсолютно идентичными. Таким образом, с помощью мостового спектроскопа очень трудно обнаружить неизвестные линии. Однако, обладая высокой разрешающей способностью, он очень эффективен при исследовании уже известных линий; при таких исследованиях очень важными свойствами являются отсутствие погрешностей, вызванных модуляцией, и способность работать на очень малых уровнях мощности для предотвращения насыщения.

§ 9. СПЕКТРОСКОПЫ С ВЫСОКОЙ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ

При некоторых исследованиях важно иметь как можно большую разрешающую способность, даже за счет дополнительных усложнений схемы. В то же самое время желательно, чтобы потери в чувствительности были не очень велики. Основными причинами, определяющими ширину линии, являются следующие (ср. гл. 13):

1) столкновения с другими молекулами (уширение вследствие давления),
2) столкновения со стенками волновода,
3) уширение за счет модуляции,
4) эффект насыщения,

5) допплеровское уширение,
6) флуктуации частоты генератора.

Из этих причин 1-, 2-, 4- и 5-я были рассмотрены в гл. 13, а 3-я описана в гл. 10.

Уширение вследствие давления может быть снижено до желательной величины достаточным уменьшением давления газа. Давление газа влияет в основном на ширину линии, поэтому уменьшение давления не приводит к уменьшению высоты пика [ср. (13.19)]. Однако если ширина линии значительно превышает ту величину, которая может быть обусловлена давлением газа, то высота наблюдаемого пика пропорциональна интегралу интенсивности и, таким образом, уменьшается при дальнейшем уменьшении давления. Поэтому в спектроскопах с высокой разрешающей способностью давление газа выбирается таким малым, чтобы оно больше не являлось ограничивающим фактором. Обычно наиболее трудно уменьшить уширение линии, вызванное эффектом Допплера, так что давление газа подбирается таким, чтобы ширина линии была меньше, чем предполагаемая допплеровская ширина линии.

При таких низких давлениях столкновения со стенками волновода более вероятны, чем столкновения с молекулами, поэтому необходимы возможно большие размеры волновода или полого резонатора. Столкновения со стенками становятся также менее вероятными, если скорости молекул уменьшены охлаждением.

Как показано в гл. 10, применение модуляции расширяет линию. Уширение линии, вызванное прямоугольной модуляцией, несколько больше, чем частота модуляции, благодаря присутствию в любом прямоугольном импульсе высших гармонических составляющих. Однако действие высших гармоник значительно слабее, и поэтому практически ширина линии получается всего в два или три раза больше основной частоты модуляции. Таким образом, для спектроскопов с высокой разрешающей способностью частоту модуляции необходимо выбирать в два или три раза меньшей ширины линии, обусловленной давлением, которая в свою очередь несколько меньше предполагаемой допплеровской ширины линии. Для большинства газов достаточно низкой является частота в несколько килогерц, если не приняты специальные меры для уменьшения допплеровского расширения. Использование низкой частоты модуляции приводит к сравнительно большим шумам кристалла, если соответственно не уменьшить и мощность сверхвысокочастотного сигнала, так как мощность шумов приблизительно пропорциональна квадрату тока кристалла, деленному на частоту модуляции [см. (14.45)].

Чтобы избежать насыщения, необходима малая плотность энергии в волноводе. Как следует из гл. 13, плотность потока энергии в несколько микроватт на квадратный сантиметр может привести к ширине линии, сравнимой для некоторых газов с допплеровской шириной. Для данной величины полной мощности плотность энергии уменьшается, если волновод значительно больше, чем необходимо для условий распространения. Однако волновод с поперечным сечением, более чем в 10 раз превышающим размеры обычного волновода для K-диапазона, должен, по всей вероятности, быть громоздким и тяжелым. Таким образом, даже при увеличенных размерах волновода необходимо снижать уровень полной мощности для предотвращения уширения линии за счет насыщения. При малых уровнях мощности для получения высокого отношения сигнала к шуму полезным является применение супергетеродинного приемника, особенно с балансным волноводным мостом.

Для исследования узких спектральных линий частота генератора должна быть очень стабильной. Радиоспектроскопия с высокой разрешающей способностью обычно требует измерения частоты с точностью не менее 10^{-6} при таких же высоких требованиях для стабильности генератора. Для этого необходимо не только хорошо стабилизировать источник питания генератора,

но и предохранить сам клистрон от температурных воздействий и вибраций. Наиболее часто встречающимся источником быстрых температурных флуктуаций являются воздушные потоки. Их влияние может быть значительно уменьшено, если погрузить клистрон в масляную ванну или обеспечить надежный тепловой контакт с металлическим кожухом, лучше всего медным. При такой тепловой защите и предохранении от вибраций клистрон можно сделать стабильным, с точностью до 1 *мгц*, за промежуток времени в несколько минут.

Еще большая стабильность может быть получена при использовании для контроля частоты внешнего эталонного резонатора (см. гл. 17). Хорошо сконструированный резонатор с температурной компенсацией поддерживает частоту постоянной с точностью ± 1 *кгц*. Стабилизацию клистрона можно также осуществить сравнением его частоты с гармониками кварцевого генератора (ср. гл. 17). С помощью специальных умножительных клистронов кварцевый генератор можно использовать даже непосредственно (Лайонс [785]).

§ 10. НЕКОТОРЫЕ СПЕКТРОСКОПЫ С ВЫСОКОЙ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ

В Массачусетском технологическом институте в радиоспектроскопе с высокой разрешающей способностью использовался метод молекулярной модуляции электрическим полем с частотой 6 *кгц* (Стрендберг, Вентинк и Кил [445], Вейс, Стрендберг, Лоранс и Лумис [576]). Применение волноводов для X-диапазона (около $25{,}4 \times 38$ *мм*) уменьшило столкновения со стенками и плотность энергии в волноводе (Джонсон и Стрендберг [767], а также Данош и Гешвинд [874]). В этом спектроскопе использовался как метод супергетеродинного детектирования, так и мотод прямого детектирования кристаллическим детектором с усилителем низкой частоты, обладающим низким уровнем шумов.

Хотя спектроскоп по схеме моста более сложен и менее удобен для обнаружения линий, чем модуляционные спектроскопы, преимущества первого для спектроскопии с высокой разрешающей способностью при хорошей чувствительности были подтверждены работами в Колумбийском университете (Гешвинд [611], Гешвинд, Гюнтер-Мор и Силви [742]). С помощью такого прибора для большинства молекул можно получить ширину линии не намного больше допплеровской ширины линии (т. е. не шире 50 *кгц*).

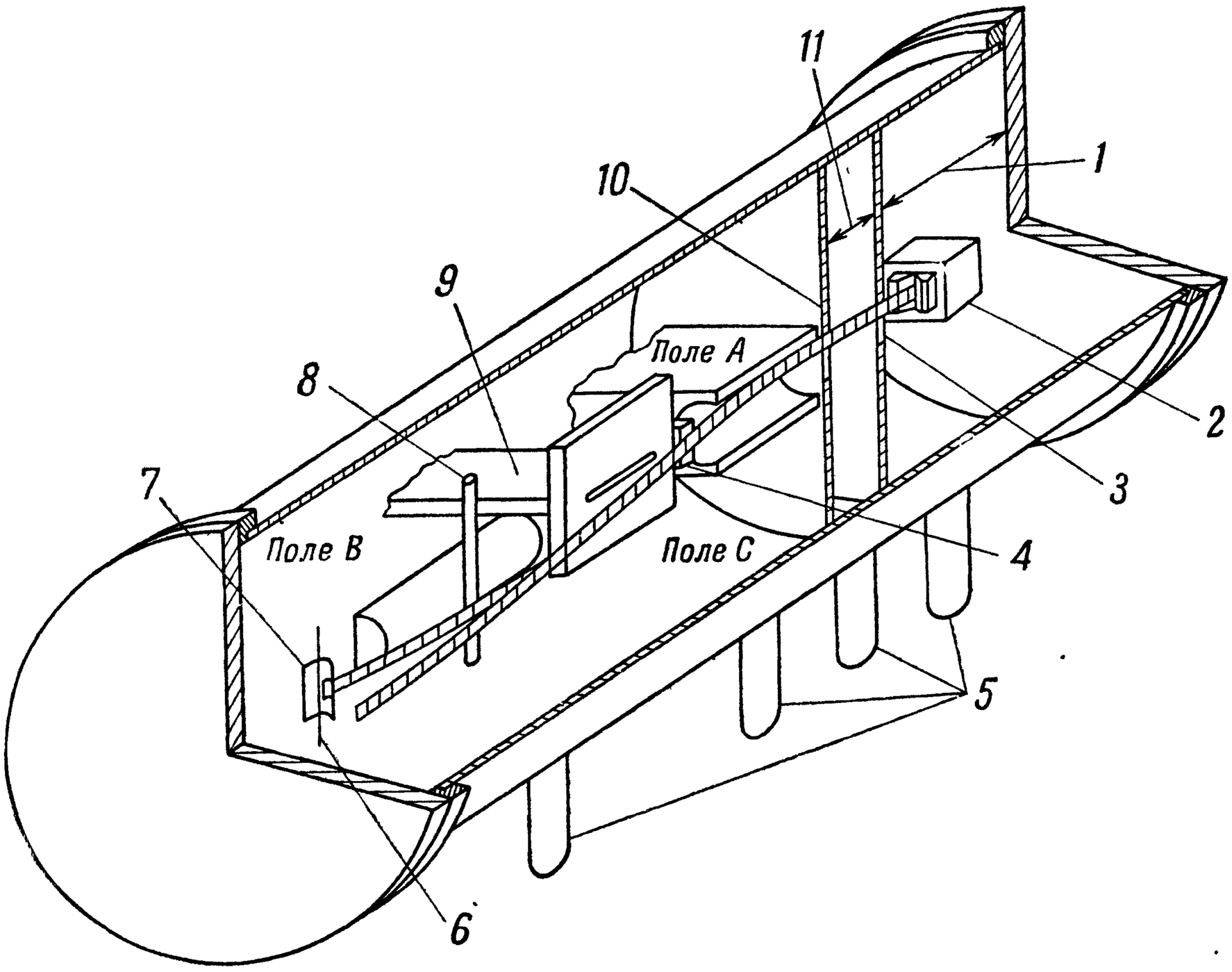
Первоначально мостовая схема применялась при отсутствии модуляции. При этом чувствительность ограничивалась зависящими от частоты отражениями и вибрациями, которые затрудняли точную балансировку моста. Были обнаружены спектральные линии, обладающие коэффициентом поглощения, равным $2 \cdot 10^{-8}$ *см*$^{-1}$. В дальнейшем мостовой спектроскоп был усовершенствован добавлением очень низкочастотной ($\sim$1000 *гц*) молекулярной модуляции электрическим полем (Гюнтер-Мор, Уайт, Шавлов, Гуд и Колс [1047]). Это устранило влияние отражений и увеличило чувствительность примерно в 10 раз.

Любая молекула в ячейке имеет определенную скорость в направлении распространения сверхвысокочастотного сигнала. Ее поглощение сверхвысокочастотного сигнала будет смещено по частоте благодаря эффекту Допплера, но ширина линии останется неизменной. Однако газ содержит молекулы с любым направлением скоростей, так что в среднем линия поглощения расширяется. Так как допплеровская ширина пропорциональна $\sqrt{T}$ [см. (13.2)], то она может быть несколько уменьшена охлаждением газа. Однако следует учесть, что большинство молекулярных газов конденсируется при сравнительно высокой абсолютной температуре.

В принципе любое уменьшение допплеровской ширины линии может быть достигнуто выбором группы молекул с малым разбросом скоростей.

Но при этом неизбежно соответствующее уменьшение интенсивности поглощения благодаря уменьшению числа эффективных молекул в пучке и меньшей мощности.

Молекулярные пучки в радиоспектроскопии. Одним из методов осуществления вышеуказанной селекции молекул, применяемым в оптической спектроскопии, является метод исследования поглощения в молекулярном пучке (Толанский [258]). При помощи коллимирующей щели молекулы собираются в узкий пучок, поперек которого проходит электромагнитный сигнал. В этом случае молекулы будут обладать очень малой составляющей



Фиг. 105. Прибор для наблюдения резонанса в молекулярном пучке (Ли, Фабриканд, Карлсон и Раби [929]).

1 —камера печи; *2*—печь; *3*—передняя щель; *4*—коллимирующая щель; *5*—насосы; *6*—вольфрамовая проволочка; *7*—собирающая пластина; *8*—тормозящая проволочка; *9*—волновод; *10*—разделяющая щель; *11*—разделяющая камера.

скорости в направлении распространения сигнала и ширина линии уменьшается пропорционально степени фокусировки. Таким способом довольно легко уменьшить допплеровскую ширину линии более чем в 10 раз (Басов и Прохоров [1002], Гордон, Цайгер и Таунс [1040], Стрендберг и Дрейсер [1115]).

Джонсон и Стрендберг построили радиоспектроскоп с молекулярным пучком [766]. Через пучок в поперечном направлении проходит плоская волна от линейной антенной решетки. После прохождения через молекулярный пучок, волна отражается обратно к антенне. При помощи двойного тройника отраженная волна отделяется от падающей. Молекулярная модуляция электрическим полем осуществлялась при помощи электродов, расположенных с противоположных сторон пучка. Ширина (полная ширина на уровне половинной мощности) для линии аммиака 3,3 была равна 40 *кгц*, в то время как допплеровская ширина составляет 70 *кгц*. Значительно более узкие линии были получены при помощи усовершенствованной конструкции спектроскопа с молекулярным пучком, описанной в [1115]. Однако

уровень мощности, необходимый для предотвращения насыщения, и плотность молекул в пучке так малы, что можно было наблюдать лишь очень сильные сверхвысокочастотные линии поглощения.

В радиоспектроскопии молекулярные пучки используются и в таких устройствах, в которых детектирование осуществляется не по мощности поглощаемого сигнала, а по числу молекул, на которые этот сигнал оказал воздействие. Устройства такого типа были успешно разработаны, особенно на частотах, несколько более низких, чем соответствующие сантиметровому диапазону, и подробно описаны Келлогом и Мильманом [180], Рамзеем [1102]. Мы только кратко остановимся на основных принципах работы таких устройств и сравним их с более обычными типами радиоспектроскопов.

На фиг. 105 изображена конструкция типичного устройства для наблюдения резонанса в молекулярном пучке. Исследуемые молекулы испаряются в печи и через узкую щель попадают в высокий вакуум. Ширина пучка регулируется при помощи одной или нескольких щелей, и затем он проходит через два отклоняющих поля, обозначенных на рисунке буквами A и B. Градиент этих неоднородных электрических (или магнитных) полей действует на электрический (или магнитный) дипольный момент молекул, вызывая их отклонение.

Молекула в электрическом или магнитном поле обладает потенциальной энергией, определяемой эффектами Штарка или Зеемана (ср. гл. 10 и 11) и зависящей от напряженности поля и квантового состояния. Поскольку потенциальная энергия зависит от напряженности поля, постольку меняющееся или неоднородное статическое поле воздействует на молекулу и может отклонить ее.

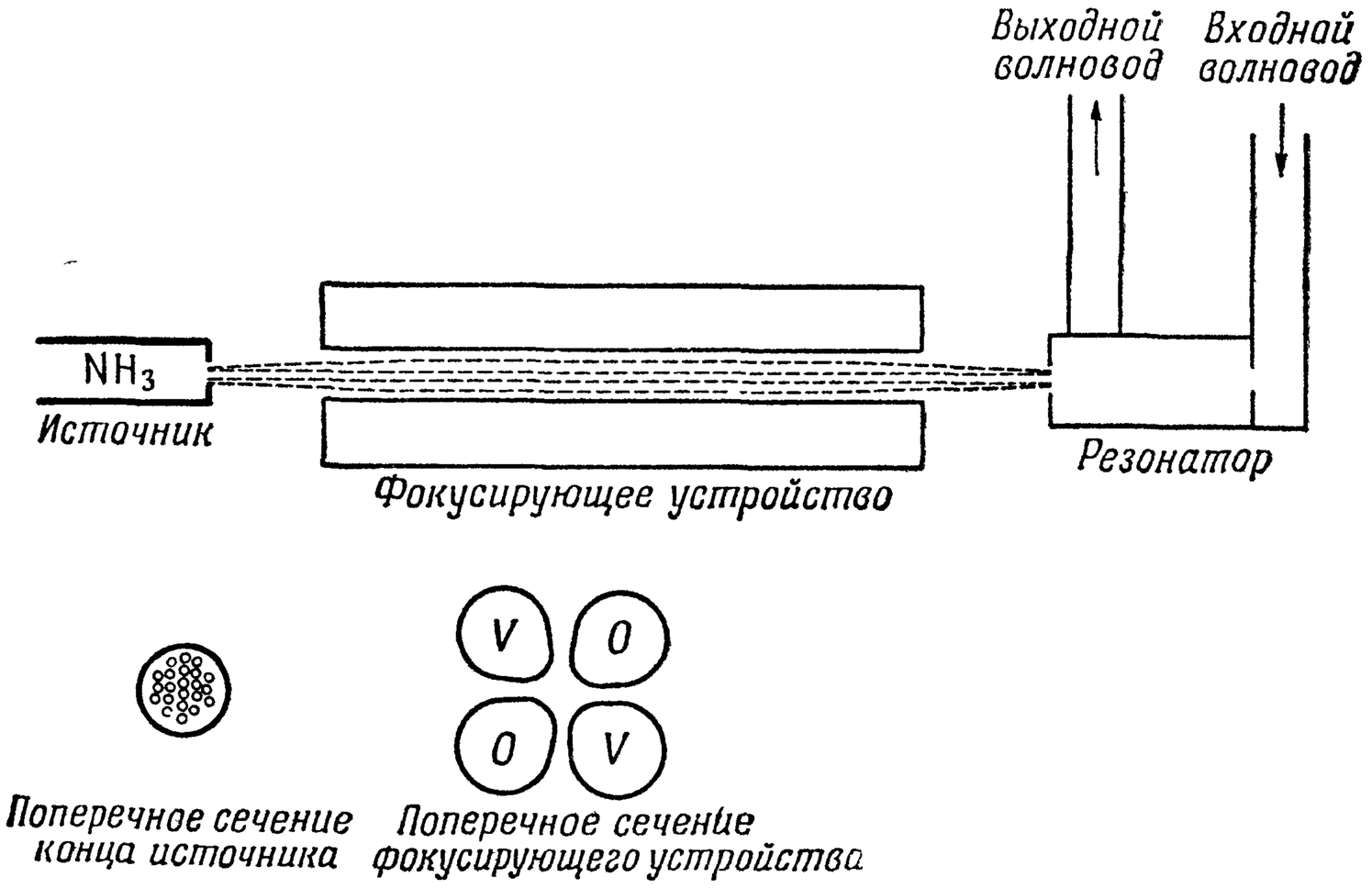
Если поля A и B равны по величине и противоположны по направлению, то вызванные ими отклонения могут взаимно уничтожиться и молекула попадет на детектор, расположенный на пути первоначального направления пучка. Сетка перед детектором устраняет те молекулы, которые не были подвержены заметному воздействию полей.

Между этими двумя полями находится область C однородного высокочастотного и постоянного полей. Если частота поля выбрана такой, что она соответствует разности энергий двух молекулярных состояний, то в области поля C некоторые молекулы совершат переход. Эти молекулы будут иметь различные квантовые числа, а следовательно, разные энергию и ускоряющую силу в области поля B. Таким образом, молекулы, совершившие переход, не получат равного по величине и противоположного по направлению отклонения в полях A и B и поэтому не попадут на детектор. С другой стороны, поля могут быть подобраны таким образом, чтобы на детектор попали только те молекулы, которые совершили переход.

В любом случае резонанс сопровождается изменением числа молекул, попадающих на детектор. Для щелочных металлов и некоторых других веществ с низким потенциалом ионизации детектором может служить нагретая вольфрамовая проволока, от которой падающие атомы отражаются в виде ионов (Келлог и Мильман [180]). Более сложный, но применимый в большем числе случаев детектор был предложен Весселем и Лью [987]; для ионизации молекул используется поперечный электронный пучок. Для каждого поглощенного кванта путь, пройденный молекулой в пучке, меняется, так что на детектор одних молекул попадет больше (или меньше в зависимости от экспериментальной установки). Преимущества такого метода индикации возрастают при понижении частоты, ибо энергия кванта пропорциональна частоте. На более высоких частотах преимущества в чувствительности для этого типа прибора не так заметны, а обнаружение излучаемых или поглощенных квантов становится более удобным, чем обнаружение отклоненных молекул.

Пучки, используемые в этих резонансных установках, являются столь узкими и направленными, что эффект Допплера может быть значительно

уменьшен. Главным ограничением разрешающей способности такого прибора является время пролета через поле C. Это время обычно составляет около 10^{-4} *сек*, что дает ширину линии в несколько килогерц. На сверхвысоких частотах ширина линии будет много меньше величины, определяемой обычным эффектом Допплера, лишь в том случае, если сверхвысокочастотное поле в области C приблизительно постоянно по амплитуде и фазе на расстоянии вдоль пучка, большем длины волны в свободном пространстве. Это может быть достигнуто, если пучок пропускать параллельно широкой стенке очень широкого прямоугольного волновода для волны TE_{01} или параллельно оси волновода вблизи критической частоты. Ширина линии может быть также



Ф и г. 106. Схема молекулярного генератора (Гордон, Цайгер и Таунс [1040]).

уменьшена, если использовать два высокочастотных поля, разнесенных на некоторое расстояние (Рамзей [956]), или если отобрать самые медленные молекулы, которые, очевидно, затрачивают наибольшее время для пролета области C.

Разрешающая способность спектроскопов с молекулярным пучком может быть значительно выше, чем для большинства обычных радиоспектроскопов. Однако детектируемые сигналы часто очень слабы, так что для обнаружения линий и измерения спектра обычно требуется много времени. Поэтому данный метод чаще всего применяется для детальных исследований линий, уже обнаруженных при помощи обычного спектроскопа. В добавление к сказанному отметим, что методы, в которых используются молекулярные пучки, не требуют, чтобы изучаемая молекула была химически особенно устойчивой или чтобы имелось заметное давление паров при обычных температурах.

Прибор, в котором совмещены метод отклонения молекулярного пучка и метод сверхвысокочастотного поглощения, был описан Гордоном, Цайгером и Таунсом [1040]. Этот прибор может быть использован как спектроскоп с высокой разрешающей способностью или как очень стабильный сверхвысокочастотный генератор и стандарт частоты. Этот тип устройства получил название «мейзер» (maser)[1]). Схема, иллюстрирующая принцип работы молекулярного генератора, дана на фиг. 106.

---

[1]) Слово образовано начальными буквами: «Microwave amplification by stimulated emission of radiation»—сверхвысокочастотное усиление, обусловленное индуцированным излучением. В советской литературе обычно используется термин «молекулярный генератор». —*Прим. ред.*

Газ (на фиг. это NH_3) поступает через ряд небольших отверстий в камере при давлении около 1 *мм рт. ст.* в область, где вакуум значительно выше, образуя при этом пучок. Этот пучок фокусируется в области, где неоднородные поля отклоняют возбужденные молекулы по направлению к оси, а молекулы в основном состоянии — от оси. При этом формируется молекулярный пучок, состоящий в основном из возбужденных молекул, который попадает в резонатор, настроенный на резонансную частоту W/h, где W — разность энергий рассматриваемых нижнего и верхнего уровней. Если в резонатор поступает небольшое количество сверхвысокочастотной мощности с частотой W/h, то под ее влиянием молекулы достаточно сильно излучают свою энергию, которая увеличивает поток энергии из резонатора в волновод. Возрастание потока энергии происходит лишь при условии, что вводимая сверхвысокая частота близка к резонансной частоте; таким образом, возрастание потока энергии свидетельствует о наличии молекулярного резонанса. Поэтому при изменении частоты вводимого сверхвысокочастотного колебания можно пройти через один или более резонансов и исследовать спектр молекул.

Поле в фокусирующей области обладает потенциалом, имеющим приблизительно форму (ср. Фридбург и Пауль [610])

$$V = V_0 + axy,$$

где V_0 и a — константы. Эквипотенциальные поверхности представляют собой гиперболический цилиндр, который для случая электростатического потенциала апроксимируется внутренними поверхностями четырех фокусирующих электродов. Составляющая электрического поля вдоль оси x равна

$$-\frac{\partial V}{\partial x} = -ay,$$

а составляющая вдоль оси y равна $-ax$. Следовательно, амплитуда электрического поля определяется выражением

$$|E| = |a|\sqrt{x^2+y^2} = |a|r,$$

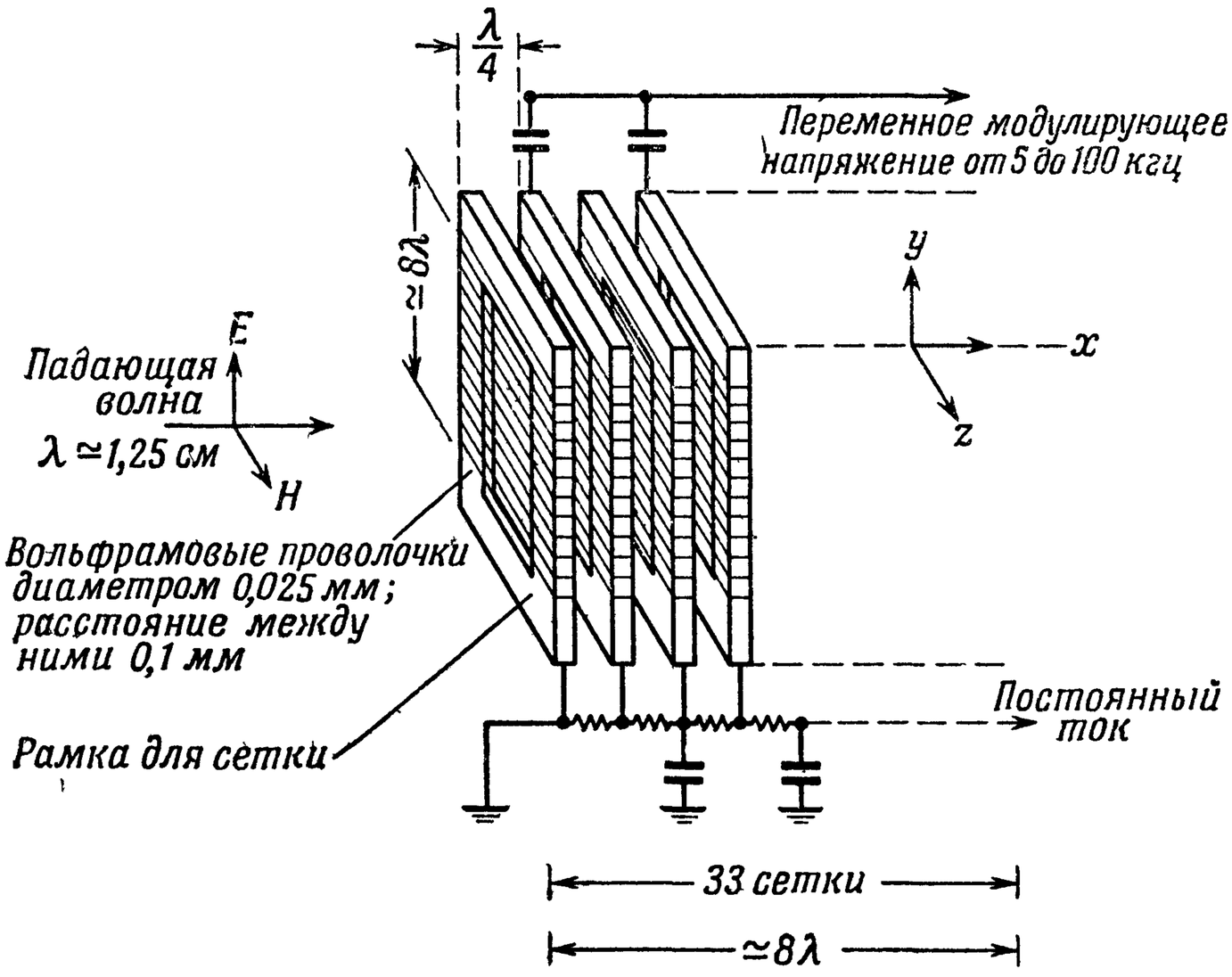
где r — расстояние от оси.

Поэтому если благодаря эффекту Штарка энергия рассматриваемого состояния возрастает с увеличением амплитуды E (как, например, для случая возбужденного уровня NH_3), то на молекулу действует сила по направлению к оси, зависящая лишь от r. Если молекула не обладает достаточно большой составляющей скорости, перпендикулярной к оси, то ее можно считать находящейся в потенциальной яме, имеющей минимум на оси. Расстояние, при прохождении которого молекула или возвращается обратно в исходное положение, или опять фокусируется, зависит от аксиальной скорости молекулы, напряженности поля E, дипольного момента и квантового состояния. Молекулы со штарковской энергией, убывающей с увеличением напряженности поля (как для случая нижнего уровня NH_3), будут отклоняться от оси и, следовательно, в большинстве случаев не попадут в резонатор. Можно использовать ряд других форм полей, подобным же образом направляющих в резонатор молекулы, отобранные по состояниям.

Этот тип прибора позволяет получить высокую разрешающую способность благодаря тому, что исследуемые молекулы двигаются более или менее в одном направлении вдоль оси прибора и эффект Допплера может быть уменьшен. Если диаметр резонатора выбран таким, что его резонансная частота очень близка к критической, то длина волны в резонаторе значительно больше длины волны в свободном пространстве и эффект Допплера уменьшается. При помощи этого метода была получена линия аммиака шириной всего в 7 *кгц*, т. е. допплеровская ширина линии была уменьшена в 10 раз.

Такой спектроскоп может быть использован для исследования как излучения, так и поглощения сантиметровых волн в зависимости от того, в верхнем или нижнем состоянии фокусируются молекулы в резонатор. Если в резонатор попадают молекулы, находящиеся в верхнем состоянии, то происходит выделение энергии сверхвысокочастотных колебаний и прибор работает как усилитель сверхвысокой частоты, так как в этом случае из резонатора выводится несколько бóльшая энергия, чем в него вводится.

Интенсивность излучения, а следовательно, и коэффициент усиления увеличиваются с увеличением числа молекул в пучке. Если пучок представ-



Фиг 107. Схема ячейки для спектроскопа со штарковской волной (Ньюэлл и Дик [664])

ляет собой достаточно большой поток молекул, а добротность Q резонатора достаточно велика, то усиление может стать бесконечным и излучение будет выделяться без всякой подачи сверхвысокочастотной энергии. При этих условиях прибор является очень стабильным сверхвысокочастотным генератором, мощность которого выделяется за счет энергии возбужденных молекул, а частота в основном определяется резонансной частотой молекул.

Сигнал, получаемый при помощи этого прибора от самых сильных линий аммиака, составляет примерно 10^{-9} *вт*, что в несколько тысяч раз больше мощности шумов в хорошо сконструированной спектроскопической системе. Если прибор используется в качестве генератора, то его выходная мощность, составляющая 10^{9} *вт*, мала, но она достаточно велика, чтобы служить эталоном частоты (см. гл. 17, § 7).

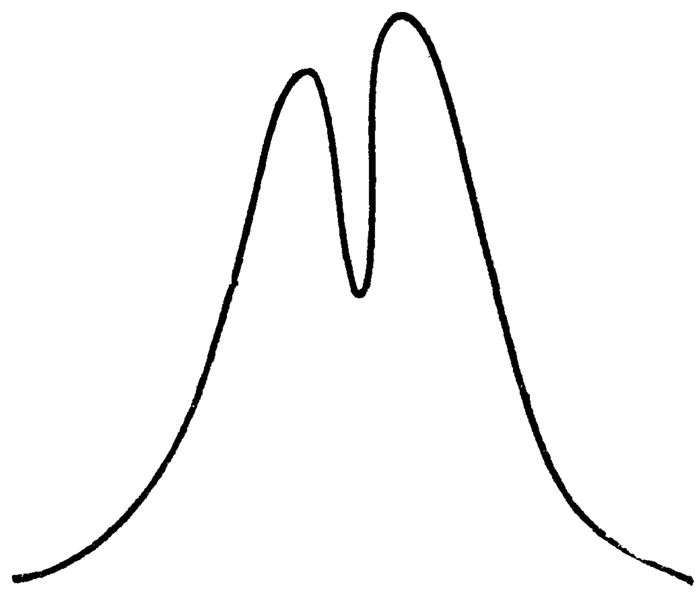
Спектроскоп со штарковской волной. Ньюэлл и Дик [664] предложили метод отбора лишь тех молекул в газе, которые находятся в малой области скоростей в направлении распространения сверхвысокочастотных колебаний. Для этого используется особое электрическое поле, имеющее периодическую структуру в направлении распространения сверхвысокочастотного сигнала с пространственным периодом $\lambda/2$, где λ — длина волны сверхвысокочастотного сигнала. Такое поле эквивалентно прямой и обратной бегущим волнам штарковского поля, каждая из которых имеет скорость $\Omega\lambda/2$, где Ω — частота, соответствующая штарковской волне. Штарковская модуляция вызывает регулярные изменения фазы волны, отраженной от тех моле-

кул, которые двигаются с прямой или с обратной волной, так что только эти молекулы когерентно отражают энергию. Другие же молекулы вызывают отражения со случайными фазами, что даеr гораздо меньший эффект. Этим способом для линии аммиака 3,3 были получены ширины от 7 до 10 *кгц*. Чувствительность этого прибора меньше, чем для других спектроскопов, приблизительно на множитель, равный квадрату отношения ширины линии к допплеровской ширине, так что исследовать можно лишь довольно сильные линии поглощения, однако в некоторых случаях чрезвычайно важна большая разрешающая способность. На фиг. 107 показана схема устройства.

§ 11. СПЕКТРОСКОПЫ С ОБЪЕМНЫМИ РЕЗОНАТОРАМИ

Поглощение сверхвысокочастотных колебаний может быть обнаружено по его воздеиствию на резонанс в объемном резонаторе. При наличии поглощающего газа потери в резонаторе возрастут, так что его добротность Q уменьшится. Это изменение проявляется как уменьшение относительноu амплитуды волны, передаваемой через резонатор, или как изменение волны, отраженной от резонатора в связанный с ним волновод.

Если линия поглощения у́же, чем резонансная кривая резонатора, то она может быть обнаружена при качании частоты сверхвысокочастотного генератора в пределах этой резонансной кривой. На фиг. 108 показана кривая, полученная при помощи детектора и осциллографа, установленных для регистрации прошедшей или отраженной мощности. Величина поглощения определяется разностью кривых в присутствии и в отсутствие поглотителя. Очень широкие линии, например в газах при больших давлениях, могут быть исследованы настройкой резонатора на ряд частот по ширине линии. Для каждой частоты определяется изменение Q, т. е. изменение относительной высоты или ширины резонансной кривой при внесении газа, а отсюда делается вывод о поглощении (Блини и Пенроуз [198]). Отметим, что если поглощение на какой-нибудь определенной частоте может быть устранено при помощи наложения электрического или магнитного поля, как в штарковском спектроскопе, то отпадает необходимость действительного удаления поглотителя из резонатора.



Фиг 108 Осциллограмма резонансной кривой резонатора и узкой линии поглощения

Независимо от того, исследуется ли узкая или широкая линия, резонатор можно рассматривать как короткий отрезок волновода, в котором сверхвысокочастотное излучение, перед тем как выйти наружу, претерпевает многократные отражения. Число эффективных отражений, или эффективный путь, измеренный в длинах волн, составляет величину порядка Q Излучение, наконец, появляется или из входного отверстия, если резонатор используется как отражательный, или из выходного отверстия, если резонатор используется как проходной. Хотя в этих случаях сверхвысокочастотные схемы значительно отличаются друг от друга, в работе резонатора по существу разницы нет. В дальнейшем мы будем рассматривать отражательный резонатор с одним отверстием связи.

Как упоминалось в гл. 14, добротность Q резонатора может быть определена из выражения

$$Q = 2\pi \frac{\text{Запасенная энергия}}{\text{Энергия, потерянная за период}} = \frac{1}{\delta},$$

где δ — коэффициент затухания. Когда резонатор связан с волноводом, δ возрастает на величину δ_1 благодаря потерям энергии в отверстии связи. Коэффициент отражения Γ_0 в волноводе для незаполненного резонатора определяется как отношение комплексных амплитуд падающей и отраженной волн и для частоты ν, близкой к резонансной частоте ν_0, равен (Джен [312])

$$\Gamma_0 = \frac{2\delta_1}{\delta_1 + \delta_0 + 2j\,[(\nu - \nu_0)/\nu_0]} - 1, \qquad (15.11)$$

где δ_0 характеризует потери в стенках резонатора, а $j = \sqrt{-1}$; если резонатор заполнить газом с комплексной диэлектрической постоянной

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'',$$

(обычно $\varepsilon'' \ll \varepsilon' \approx 1$), то его резонансная частота будет сдвинута на величину

$$\frac{\nu_0}{\sqrt{\varepsilon}} \approx \frac{\nu_0}{\sqrt{\varepsilon'}},$$

а δ_0 увеличится на ε'', так что коэффициент отражения станет равным

$$\Gamma_g = \frac{2\delta_1}{\delta_1 + \delta_0 + \varepsilon'' + 2j\,[(\sqrt{\varepsilon'}\nu - \nu_0)/\nu_0]} - 1. \qquad (15.12)$$

Относительное изменение амплитуды отраженной волны при резонансе, т. е. когда $\nu = \nu_0$ или $\nu = \left(\sqrt{\varepsilon'}\right)\nu$, будет определяться выражением

$$\frac{\Delta V}{V_0}(\Gamma_0 - \Gamma_g)_{\text{рез.}} = \left[\frac{2\delta_1}{(\delta_1 + \delta_0)^2}\right]\varepsilon''. \qquad (15.13)$$

Для данного δ_1 отношение $\Delta V/V_0$ максимально при $\delta_1 = \delta_0$. Если

$$\delta_1 + \delta_0 = \delta = \frac{1}{Q},$$

то

$$(\Delta V)_{\text{макс}} = Q\varepsilon'' V_0. \qquad (15.14)$$

Это изменение напряжения может быть выражено через коэффициент α затухания для газа в свободном пространстве с помощью выражения

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda}\frac{\varepsilon''}{\sqrt{\varepsilon'}} \approx \frac{2\pi}{\lambda}\varepsilon'', \qquad (15.15)$$

где λ — длина волны в свободном пространстве. Тогда

$$(\Delta V)_{\text{макс.}} = \frac{Q\lambda}{2\pi} V_0 \alpha. \qquad (15.16)$$

Минимально различимое поглощение получается, если $(\Delta V)_{\text{макс.}}$ положить равным корню квадратному из напряжения тепловых шумов $\sqrt{4kTN\Delta f Z_0}$, т. е. если

$$\alpha_{\text{мин}} = \sqrt{\frac{4kTN\Delta f}{P_0}}\,\frac{2\pi}{Q\lambda}; \qquad (15.17)$$

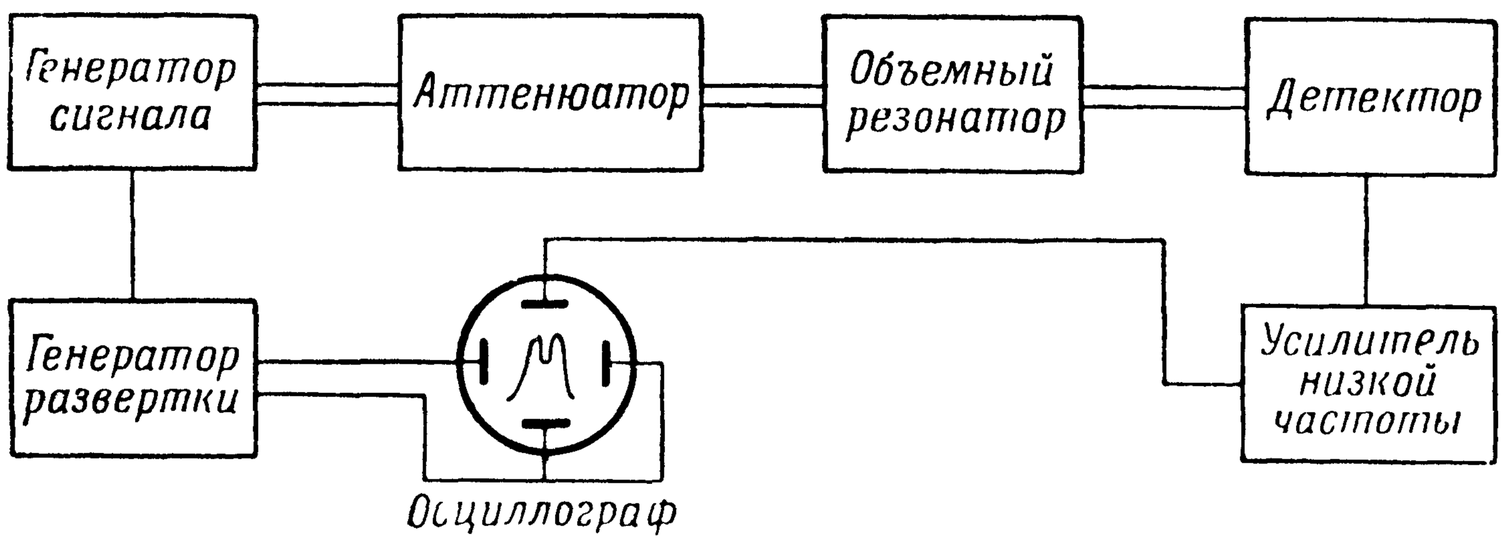
здесь k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; N — шум-фактор или число, показывающее, во сколько раз шумы превышают тепловой шум; Δf — полоса пропускания усилителя; P_0 — мощность, отраженная от резонатора.

Для резонатора, изготовленного из волновода с коэффициентом затухания на единицу длины α_0, множитель $2\pi/Q\lambda$ становится приблизительно равным α_0, так что (15.17) очень близко к (15.10) и предел чувствительности для спектроскопа с резонатором совпадает с пределом чувствительности для спектроскопа, в котором использован волновод (обычно от 10^{-9} до 10^{-8} $см^{-1}$).

Множитель $Q\lambda/2\pi$ в равенстве (15.16) соответствует длине пути поглощения в свободном пространстве. Так как Q бывает очень большим, то в малом объеме можно получить большую эквивалентную длину пути. Это свойство

резонаторов дает особое преимущество для исследований, в которых необходимое сильное магнитное поле может быть приложено лишь в малом объеме. Однако с точки зрения явления насыщения спектроскопы, использующие небольшие резонаторы, имеют большие недостатки, чем спектроскопы с волноводной поглощающей ячейкой. В случае резонаторов благодаря меньшему объему, в котором происходит поглощение, плотность энергии больше и каждая молекула должна поглотить больше энергии.

Для высокой чувствительности добротность Q должна быть как можно большей. Если линия поглощения должна быть воспроизведена в пределах ширины резонансной кривой объемного резонатора, то ширина этой кривой должна быть достаточно большой для того, чтобы полностью вместить линию и, возможно, ее тонкую структуру. Таким образом, Q должно быть в несколько раз меньше чем $\nu/\Delta\nu$, где ν — частота линии, а $\Delta\nu$ — ее полуширина на уровне половины максимума. Удобно пользоваться такими резонаторами, резонанс-



Фиг. 109. Блок-схема простого спектроскопа с проходным резонатором.

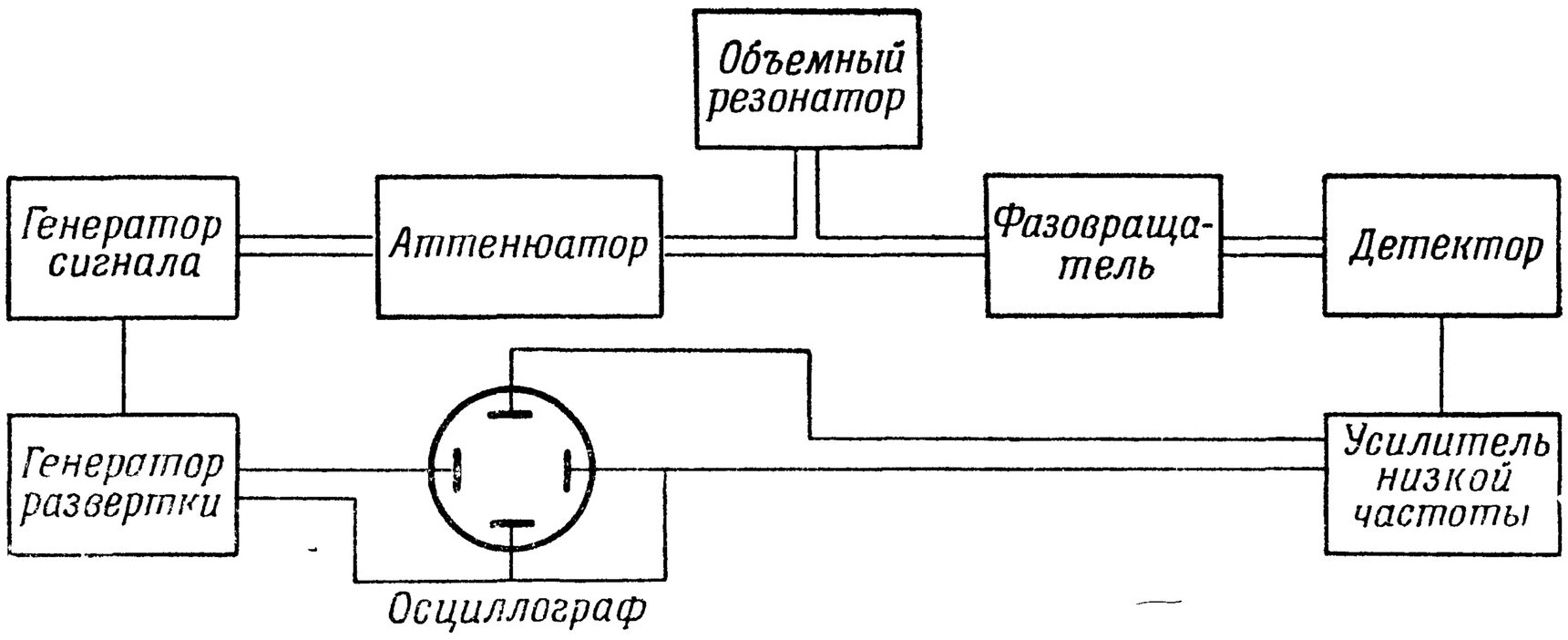
ная частота которых может изменяться в широком диапазоне, при этом можно получать резонансы на нескольких типах волн с различными Q, подходящими для различных линий.

Как и в случае спектроскопа с молекулярной модуляцией электрическим полем, полоса пропускания частот усилителей, следующих за кристаллическим детектором, должна быть достаточно большой для воспроизведения линий, но достаточно малой для того, чтобы уровень шумов был низким. Если линия при временно́й развертке имеет ширину $1/t$, то для точного воспроизведения формы линии полоса пропускания в герцах должна быть около $20/t$.

Сверхвысокочастотные схемы, используемые в спектроскопах с резонаторами, похожи на те, которые разработаны для резонансных волномеров (Монтгомери [241], стр. 308—318). Когда резонатор используется как проходной, то применяется блок-схема, подобная изображенной на фиг. 109, и тогда устройство похоже на простой спектроскоп с волноводной ячейкой, схема которого дана на фиг. 97. Этот тип прибора (без качания частоты и осциллографа) может быть использован для исследования уширения линии в зависимости от давления (Блини и Пенроуз [198]).

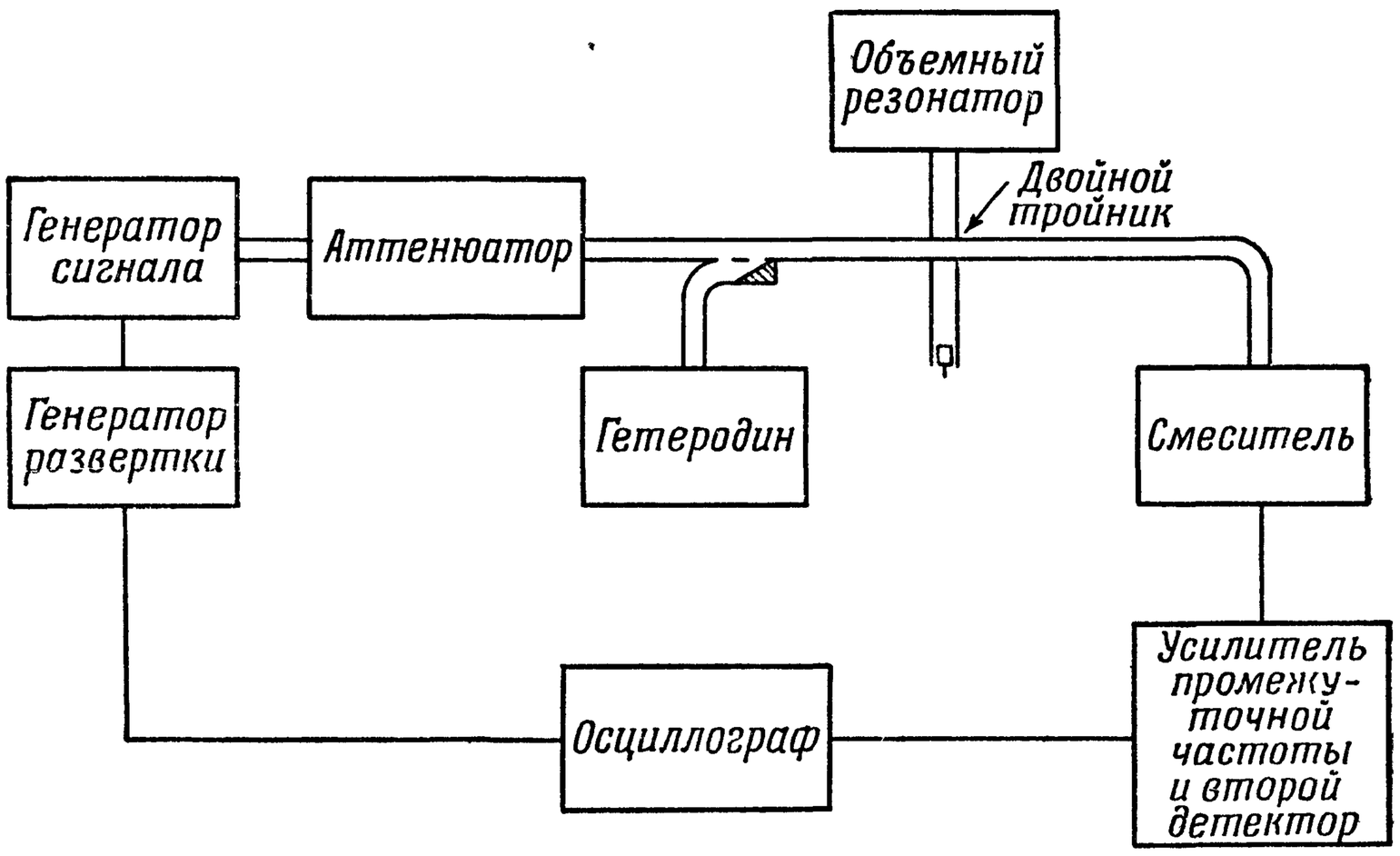
Чувствительность простого спектроскопа с резонатором также ограничена шумами кристалла. Для уменьшения шумов применяются уже рассмотренные средства: модуляция источника, модуляция полем и супергетеродинный прием. В случае спектроскопа с резонатором модуляцию электрическим полем использовать значительно труднее, чем в спектроскопе с волноводом, так как структура полей типов волн, обычно применяемых в резонаторах, более сложна, чем в передающем волноводе. Для парамагнитных газов вполне удовлетворительна модуляция слабым магнитным полем, создаваемым внешним соленоидом или короткими катушками (Беринжер и Кастл [463, 592], Шимода и Нишикава [685, 686]), хотя вихревые токи в стенках обычно ограничивают такую модуляцию сравнительно низкими частотами.

В отражательных спектроскопах резонатор может быть расположен как сбоку, так и на конце волновода. Если он расположен сбоку (фиг. 110), то при резонансе эффективное полное сопротивление цепи изменяется (резонатор включен параллельно волноводу) и таким образом он влияет на ве-



Фиг. 110. Блок-схема простого спектроскопа с отражательным резонатором.
Детектор и резонатор можно поменять местами.

личину мощности, поступающей на детектор, расположенный на конце волновода. При резонансе в зависимости от фазы волны, отраженной от резонатора по отношению к стоячей волне в волноводе, мощность, поступающая на детектор, может возрасти или уменьшиться, т. е. изменение входно-



Фиг. 111. Блок-схема спектроскопа с отражательным резонатором и супергетеродинным приемником.

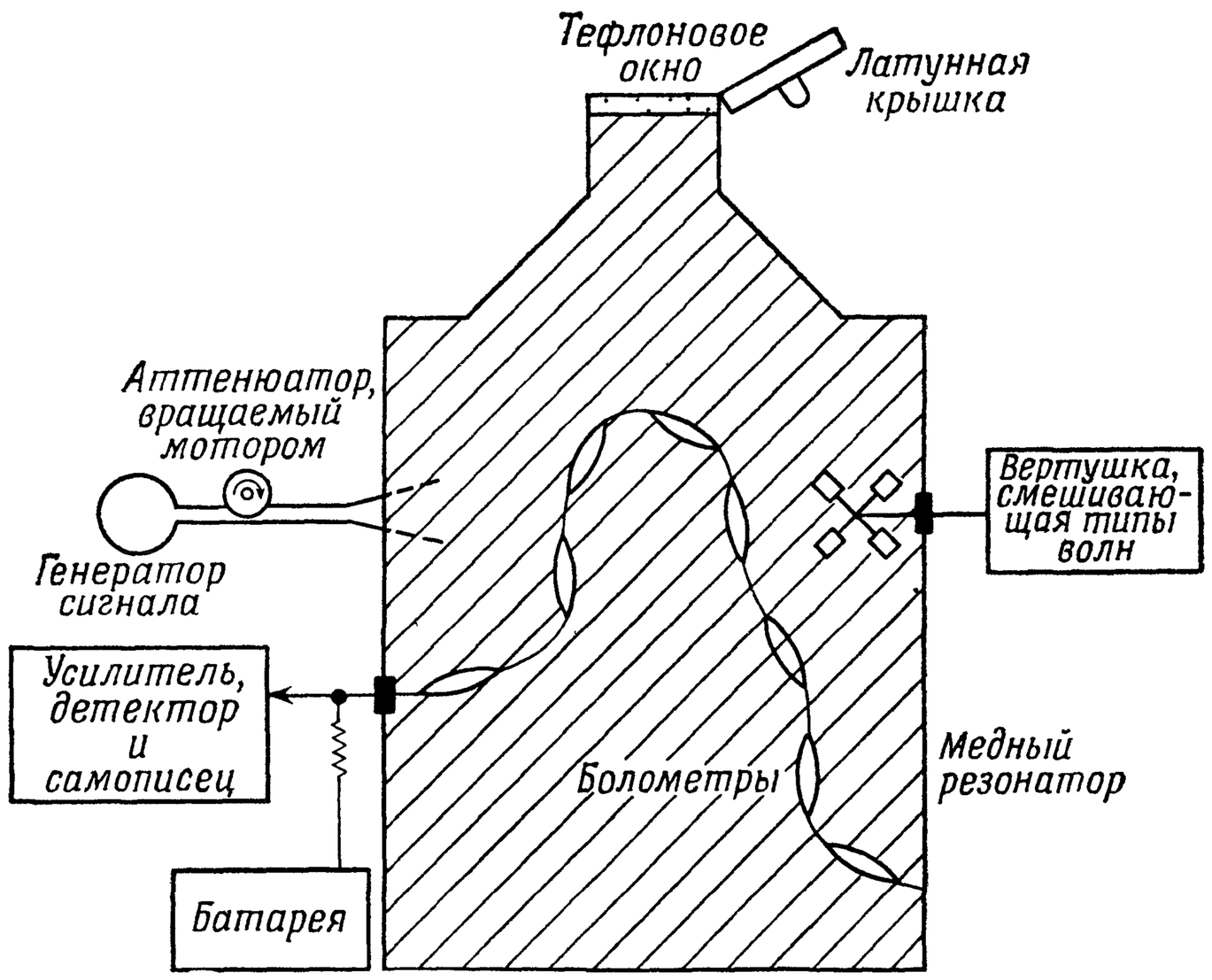
го сопротивления резонатора при резонансе может или частично уменьшить отражения, уже имеющиеся в волноводе, или внести добавочные. В некоторых местах волновода резонанс может иметь очень слабый эффект, но эта трудность может быть устранена введением между резонатором и детектором фазосдвигающего устройства.

При низких частотах модуляции и ограниченной мощности (во избежание насыщения) удобным с точки зрения отношения сигнала к шуму является метод супергетеродинного приема. При этом бóльшая часть основного сигнала должна быть сбалансирована для того, чтобы усилитель промежуточной частоты не был перегружен. Баланс может быть осуществлен при помощи волноводного моста. Частичный баланс можно получить с двойным тройником, имеющим в одном из плечей подвижный поршень, а в другом резонатор (фиг. 111) (Джен [312]).

§ 12. БОЛЬШИЕ НЕНАСТРАИВАЕМЫЕ РЕЗОНАТОРЫ

Так как добротность Q резонатора является отношением запасенной энергии к энергии, рассеянной в стенках, то она очень велика для больших резонаторов, обладающих большим отношением объема к площади. Однако такой резонатор обычно не дает острого резонанса вследствие существования многих типов колебаний, возбуждаемых одновременно. Поэтому его добротность не может быть определена по форме резонансной кривой. Добротность Q может быть получена или из постоянной времени затухания при возбуждении резонатора импульсом или измерением плотности энергии в резонаторе при данной возбуждающей мощности.

Оба метода требуют измерения энергии в резонаторе в целом ряде точек для того, чтобы получить достаточно хорошее представление о средней плотности энергии. Эти измерения проводятся при помощи большого числа детекторов (Беккер и Аутлер [155]), например болометров, изготовленных из очень тонких проводников (Вейнгартен [361]), произвольно расположенных



Фиг. 112. Схема спектроскопа с ненастраиваемым резонатором.

в резонаторе (фиг. 112). Тепловые детекторы должны обладать достаточно малой постоянной времени, чтобы они смогли зарегистрировать изменения плотности энергии при изменении частоты генератора или при модуляции мощности генератора, если она используется.

Чтобы обеспечить возбуждение большого числа типов колебаний и достаточно точное измерение средней плотности энергии, перед входным рупором помещаются тонкие вращающиеся металлические лопасти «смесителя». При вращении лопастей поступающие в резонатор волны отражаются в различных направлениях. Лишь в том случае, когда одновременно возбуждается большое число различных типов колебаний, показания детекторов будут пропорциональны Q (Лэмб [183]). Это Q можно рассматривать как величину, зависящую от трех источников потерь, каждому из которых можно приписать отдельное значение Q:

1) потери в стенках и прочих деталях резонатора, а также в отверстиях связи (Q_C);

2) потери в поглощающем газе (Q_G);

3) потери в отверстии, которое может быть сделано в резонаторе для специальных целей (Q_A).

Полное Q определяется равенством

$$\frac{1}{Q}=\frac{1}{Q_C}+\frac{1}{Q_G}+\frac{1}{Q_A}\,. \tag{15.18}$$

Значение Q_G может быть найдено из сравнения выражения для затухания сверхвысокочастотного импульса в резонаторе с газом, который рассматривается как резонатор с потерями, с выражением для затухания сверхвысокочастотного сигнала, проходящего через поглощающую среду,

$$W=W_0e^{-\omega t/Q_G}=W_0e^{\alpha x}=W_0e^{-\alpha ct}. \tag{15.19}$$

Здесь c — скорость света, t — время, α — коффициент затухания, имеющий размерность, обратную длине, x — длина пути в резонаторе. Тогда

$$\frac{1}{Q_G}=\frac{\lambda\alpha}{2\pi}\;; \tag{15.20}$$

это равенство показывает, что поглощение в резонаторе эквивалентно потерям, получающимся по прохождении в свободном пространстве пути, равного $Q\lambda/2\pi$.

Потери в отверстии связи характеризуются величиной Q_A, которая, если площадь отверстия достаточно велика для предотвращения дифракционных эффектов и достаточно мала по сравнению с площадью стенки, дается выражением [183]:

$$Q_A=\frac{8\pi V}{\lambda A}\,, \tag{15.21}$$

где V — объем резонатора, а A — площадь отверстия.

Таким образом,

$$\frac{1}{Q}=\frac{1}{Q_C}+\frac{\lambda\alpha}{2\pi}+\frac{\lambda A}{8\pi V}\,. \tag{15.22}$$

Показания детектора пропорциональны Q с коэффициентом пропорциональности, зависящим от входной мощности и чувствительности детекторов. Пусть E_1 — выходное напряжение детектора для случая, когда резонатор не заполнен газом и отверстие закрыто; E_2 — выходное напряжение при открытом отверстии; а E_1' и E_2' — соответствующие величины после заполнения резонатора поглощающей средой (газом). Тогда из приведенных выше выражений следуют

$$Q_C=\frac{E_1-E_2}{E_2}\,\frac{8\pi V}{\lambda A}\,, \tag{15.23}$$

$$\alpha=\frac{A}{4V}\left(\frac{E_2'}{E_1'-E_2'}-\frac{E_2}{E_1-E_2}\right). \tag{15.24}$$

Если линии поглощения не очень широки, то E_1 и E_2 могут быть измерены без удаления поглотителя на близлежащих частотах, где поглощение мало.

Большие резонаторы широко не используются, так как они неудобны и громоздки. Однако они очень полезны для измерений абсолютной интенсивности и ширины линий.

§ 13. СПЕКТРОСКОПЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭФФЕКТА ЗЕЕМАНА

Выбор типа спектроскопа, необходимого для исследования эффекта Зеемана, в большой степени зависит от чувствительности резонансных частот молекулы к магнитному полю, т. е. от величины зеемановского расщепления. Парамагнитные молекулы, подобные O_2, NO_2 и ClO_2, для которых характерно большое зеемановское расщепление, легко могут быть исследованы в магнитном поле величиной всего в несколько эрстед. Для большинства парамагнитных

молекул может быть использована молекулярная модуляция электрическим полем при слабом дополнительном магнитном поле, образуемом длинным однослойным соленоидом, окружающим волновод (Мак-Афи [657]). Для этих же молекул модуляция магнитным полем является другим чувствительным методом обнаружения спектральных линий, а для таких молекул, как O_2, она является единственным методом модуляции, поскольку эта молекула не обладает электрическим дипольным моментом (Баркхалтер, Андерсон, Смит и Горди [469]). Для исследований парамагнитных молекул в сильных полях и для исследований непарамагнитных молекул, требующих сильных магнитных полей, более удобным (благодаря малому объему) является использование резонаторов (Берингер и Кастл [463], Джен [312]).

Для парамагнитных молекул резонатор не обязательно должен быть перестраиваемым. Благодаря тому, что в этом случае эффект Зеемана проявляется сильно, отдельные зеемановские компоненты могут быть смещены на желательную частоту изменением магнитного поля (Берингер и Кастл [463, 592]). Однако при этом спектр по виду довольно значительно отличается от спектра, получаемого изменением частоты до появления линии поглощения с последующим приложением слабого магнитного поля, которое вызывает небольшое зеемановское расщепление.

Не очень сильное магнитное поле по всей длине обычного волновода может быть получено простой намоткой провода на ячейку (Горди, Гильям и Ливингстон [397]) или использованием специальных длинных и узких полюсных наконечников (Эшбах и Стрендберг [736]). Магнитное поле, перпендикулярное к направлению распространения, может быть или параллельно, или перпендикулярно электрическому вектору сверхвысокочастотного поля. В первом случае наблюдаются π-компоненты ($\Delta M = 0$), а во втором—σ-компоненты ($\Delta M = \pm 1$). Продольное поле (поле соленоида) всегда перпендикулярно электрическому вектору сверхвысокочастотного поля, если в волноводе распространяется основной тип волны, и, таким образом, дает σ-компоненты.

Знаки магнитных моментов ядра и молекулы не могут быть определены, в случае если используются волны с линейной поляризацией, так как картина эффекта Зеемана симметрична, т. е. состоит из пар линий, разнесенных по частоте на равные расстояния от положения, в котором поле равно нулю, и имеющих равную интенсивность. Для определения знака можно использовать круговую поляризацию сверхвысокочастотного поля в прямоугольном или круглом волноводе, ибо излучение с круговой поляризацией обладает моментом количества движения (Эшбах, Стрендберг, Хилгер [734, 736]). Если электрический вектор сверхвысокочастотного поля вращается по часовой стрелке (при наблюдении в направлении продольного магнитного поля), то происходят переходы с $\Delta M = +1$. Если направление вращения или магнитного поля обратны, то наблюдается переход с $\Delta M = -1$.

Круговую поляризацию можно получить при помощи волновода подходящей длины, имеющего ромбическое (или эллиптическое) поперечное сечение и связанного с прямоугольным волноводом плавным переходом. В таком ромбическом волноводе могут распространяться лишь такие типы волн, у которых электрический вектор поля вблизи центра волновода параллелен большой или малой диагонали. Эти типы волн имеют различные фазовые скорости, а следовательно, и различные длины волн в волноводе λ_g. Если длина ромбического волновода выбрана такой, что одна волна отстает по фазе на 90° от другой, то выходящая волна будет иметь круговую поляризацию. Регулировка производится сжатием поляризующей секции и изменением, тем самым, разности фаз между двумя компонентами волны.

Если для получения большой чувствительности в поглощающей ячейке, в которой распространяется волна с круговой поляризацией, используется молекулярная модуляция электрическим полем, то обычный плоский электрод непригоден, так как он будет нарушать сверхвысокочастотное поле.

В качестве штарковского электрода можно использовать провод, или стержень, круглого поперечного сечения, расположенный вдоль оси волновода. Хотя это устройство образует неоднородное штарковское поле, однако эта неоднородность может быть полезной, ибо она смажет штарковские компоненты и, таким образом, они не будут мешать наблюдению зеемановских компонент. Дополнительное размывание штарковских компонент может быть получено путем использования для модуляции вместо прямоугольного импульса трапецеидального.

Сильный эффект Зеемана в парамагнитных молекулах напоминает переходы между уровнями сверхтонкой структуры в атомных спектрах щелочных металлов. В последнем случае взаимодействие между валентными *s*-электронами и ядром так велико, что переходы между отдельными компонентами сверхтонкой структуры лежат в сверхвысокочастотном диапазоне. Переходы для цезия (Робертс, Бирс и Хилл [431]) и натрия (Шимода и Нишикава [685, 686]) наблюдались методом сверхвысокочастотного поглощения в резонаторах. Пары щелочных металлов в стеклянной или кварцевой трубке помещались внутри резонатора. Магнитное поле в несколько эрстед для зеемановской модуляции создавалось внешней катушкой.

Робертс, Бирс и Хилл [431] исследовали дисперсию на краях линии вместо поглощения в ее центре. Мнимая часть магнитной проницаемости, которая имеет максимум в точке наибольшего изменения поглощения, слегка изменяла резонансную частоту резонатора. Резонатором контролировалась частота генератора, и, следовательно, изменение магнитного поля вызывало частотную модуляцию, которая затем детектировалась.

§ 14. СПЕКТРОСКОПЫ ДЛЯ ВЫСОКИХ И НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Низкие температуры часто используются для увеличения населенности нижних колебательных и вращательных уровней. При этом увеличиваются интенсивности большей части сверхвысокочастотных линий. Линии, обусловленные возбужденными колебательными уровнями, могут быть легко определены, так как при охлаждении их интенсивности не так сильно возрастают или даже уменьшаются.

Пары только немногих полярных молекул могут иметь при низких температурах заметное давление, и, следовательно, наблюдать спектры при температурах, меньших, чем те, которые можно получить при помощи сухого льда, удается редко. Сухой лед или раствор сухого льда в ацетоне можно держать в прямоугольной коробке из листовой меди, теплоизолированной и укрепленной в деревянной коробке. Такая коробка может служить и для хранения жидкого воздуха (самые низкие используемые температуры), но последний довольно быстро испаряется.

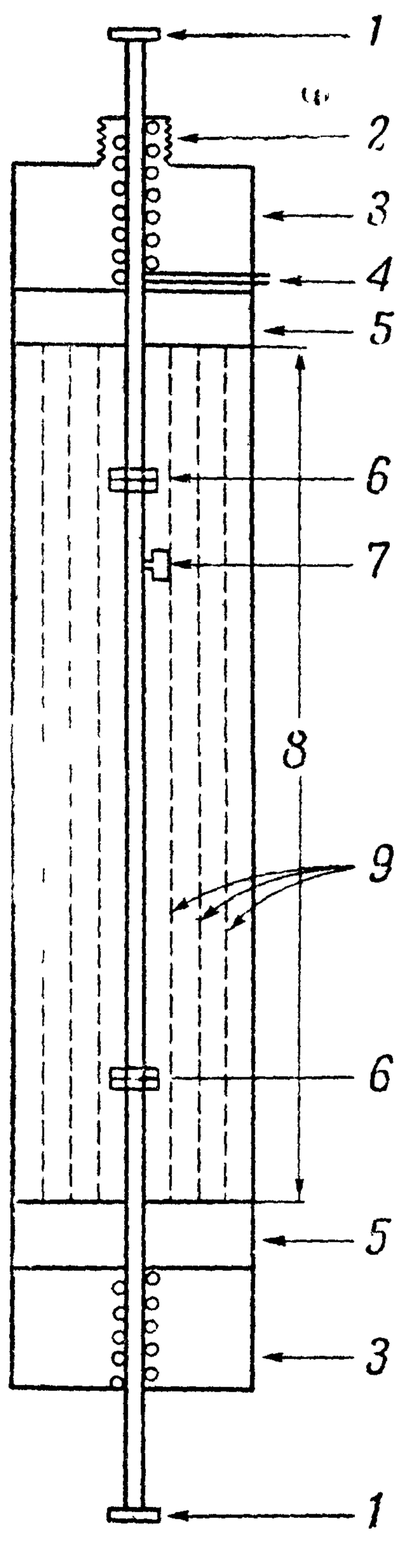
Спектроскопические исследования при высоких температурах сопряжены с большими трудностями главным образом потому, что материалы, используемые для крепления штарковского электрода, при высоких температурах становятся плохими изоляторами, а приклейка их к волноводу затруднительна (Майс [790]).

Для средних температур (от 150 до 250° С) используются приборы, мало отличающиеся от обычных штарковских спектроскопов. Полистирол или тефлон для изоляции штарковского электрода заменен пластинками слюды (Рюгер, Лайонс и Наккольс [680]) или кварца (Майс [790]), вставленными в щели по краям электрода. В слюдяных окнах вместо резиновых прокладок используются свинцовые или медные [790].

Высокие температуры применяются для обезгаживания поглощающей ячейки. Если прибор используется для спектроскопии при высоких температурах, а не просто для обезгаживания, то исследуемый газ может конденсироваться на более холодных частях системы; поэтому газ должен поступать

из нагретого сосуда через нагретые клапаны и соединители. При высоких температурах (от 250 до 1000° С), необходимых для получения значительного давления паров многих двухатомных молекул, могут возникнуть серьезные затруднения с изоляцией или вследствие быстрого окисления металлических поверхностей. Было предложено несколько методов решения этой проблемы. Одним из методов является уменьшение числа изоляторов, необходимых для установки в волноводе штарковского электрода, при вертикальном расположении самого волновода. Волновод заключается в эвакуированный цилиндр, в котором установлены экраны для защиты от излучения (фиг. 113). На конце нагретого волновода устанавливаются кварцевые или керамические окна. Поскольку цилиндр откачан, то кварцевые окна должны предотвращать утечку, вызванную разностью давлений лишь порядка 0,1 *мм рт. ст.* (а не полного атмосферного давления). Внешние слюдяные окна в местах входа и выхода волновода из вакуумного цилиндра находятся при комнатной температуре, и поэтому никаких трудностей не возникает.

Волноводная ячейка изготовляется из никеля с позолоченными внутренними поверхностями во избежание коррозии под влиянием исследуемых газов и для уменьшения затухания сверхвысокочастотного сигнала. Штарковский электрод крепится на небольших керамических стойках. Напряжение модуляции подается через танталовый провод, изолированный керамической втулкой от стенки волновода. Танталовый провод используется также для нагревания волновода, а особые нагреватели на концах поддерживают окна при большей температуре, чем вся система в целом, и тем самым предотвращают конденсацию газа.



Ф и г. 113. Схема спектроскопа для высоких температур.
1—слюдяное окно; *2*—сильфон; *3*—охлаждаемая область; *4*—вода; *5*—переходная область; *6*—кварцевое окно, *7*—образец; *8*—область высоких температур; *9*—экранировка.

Для исследования веществ, испарение которых требует высоких температур, был сконструирован спектроскоп с молекулярным пучком. Высокая температура должна поддерживаться лишь в печи, электроды же для штарковской модуляции расположены вне молекулярного пучка. С другой стороны, можно использовать механическую модуляцию пучка при помощи охлаждаемой заслонки [790]. Низкая частота модуляции, получаемая в этом случае, требует применения болометров или супергетеродинного приемника, чтобы обеспечить высокое отношение сигнала к шуму. Этот метод устраняет трудности, связанные с установкой окон и изоляцией электрода. Кроме того, можно уменьшить допплеровское уширение, так как сверхвысокочастотный сигнал распространяется в направлении, перпендикулярном пучку. Однако величина поглощения, получающаяся при использовании молекулярного пучка, так мала, что соответствующие сигналы могут быть обнаружены лишь для самых сильных линий.

В третьем типе спектроскопов, работающих при высоких температурах, в качестве волновода используется тонкий кварцевый стержень (Майс [790]). Волновод разрезан пополам вдоль оси, и напряжение модуляции прикладывается между двумя его половинами. Хотя при этом получается неоднородное поле и штарковские компоненты будут размазаны, однако этого достаточно для обнаружения линий. Волноводная система помещается в нагреваемую железную трубу и при помощи рупора питается от внешнего волновода.

§ 15. СПЕКТРОСКОПЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ И ФОРМЫ ЛИНИЙ

Ширина и относительные интенсивности близко лежащих линий могут быть измерены при помощи спектроскопа с молекулярной модуляцией электрическим полем при условии, что отражения в волноводной систем- будут максимально снижены. При изменении частоты сверхвысокочастоте ного сигнала любые отражения, существующие в системе, приводят к изменению величины сигнала, достигающего кристалла. Хотя при модуляции электрическим полем эти изменения обычно не приводят к появлению ложных линий, однако кажущиеся интенсивности линий изменяются вместе с уровнем сигнала, поступающего на кристалл (см. также Прохоров и Барчуков [1100]).

Если в секции волновода существуют стоячие волны благодаря отражениям от ее концов, то эта секция работает как резонатор. На резонансных частотах этой секции плотность энергии велика и, следовательно, затухание, вызванное поглощением в газе, будет большим. С другой стороны, можно сказать, что многократные отражения приводят к большой эффективной длине пути. Когда частота на входе слегка изменится, секция волновода выйдет из резонанса и плотность энергии, а вместе с тем и затухание, вызванное поглощением в газе, станут малыми.

Рассмотрим в качестве примера волноводную поглощающую ячейку длиной L, в которой имеются небольшие одинаковые отражения от концов, причем доля отраженной мощности после любого одного отражения равна r. Мощность, передаваемая через ячейку, описывается следующим выражением:

$$P = \frac{P_0 e^{-\alpha L}}{\left[1 - re^{-\left(\alpha + j\frac{4\pi}{\lambda_g}\right)L}\right]^2}, \tag{15.25}$$

где P_0 — постоянная, пропорциональная входной мощности; α — коэффициент затухания на единицу длины волновода; λ_g — длина волны в волноводе. Выражение (15.25) показывает, как изменяется мощность, передаваемая через волновод, при изменении частоты (а следовательно, и λ_g). Из (15.25) следует, что отношение максимума мощности к минимуму (или отношение максимального и минимального детектируемых токов кристалла I, ибо мощность приблизительно пропорциональна I) равно

$$\frac{P_{\text{макс.}}}{P_{\text{мин.}}} = \frac{I_{\text{макс.}}}{I_{\text{мин.}}} = \left(\frac{1 + re^{-\alpha L}}{1 - re^{-\alpha L}}\right)^2. \tag{15.26}$$

Видно, что затухание стремится уменьшить относительные изменения тока кристалла, ибо

$$\frac{P_{\text{макс.}}}{P_{\text{мин.}}} \longrightarrow 1,$$

когда αL становится большим.

Чтобы определить влияние на передаваемую мощность малых изменений коэффициента затухания α, которые могут быть вызваны поглощением в газе, продифференцируем выражение (15.25) по α. После выполнения этой операции получим

$$\Delta P = -P_0 e^{-\alpha L} \frac{1 + re^{-\left(\alpha + \frac{4\pi j}{\lambda_g}\right)L}}{\left[1 - re^{-\left(\alpha + \frac{4\pi j}{\lambda_g}\right)L}\right]^3} \alpha_{\text{газ.}} L, \tag{15.27}$$

где $\alpha_{\text{газ.}}$ — коэффициент поглощения в газе. Для данного значения $\alpha_{\text{газ.}}$ из выражения (15.27) вытекает, что поглощаемая мощность ΔP быстро изме-

няется с частотой (или с λ_g). Отношение максимальной величины ΔP к минимальной для данного α из (15.27) и (15.26) равно:

$$\frac{\Delta P_{\text{макс}}}{\Delta P_{\text{мин}}} = \left(\frac{1+re^{-\alpha L}}{1-re^{-\alpha L}}\right)^4 = \left(\frac{I_{\text{макс}}}{I_{\text{мин}}}\right)^2. \qquad (15.28)$$

Следовательно, изменения коэффициента затухания, вызванные отражениями, значительно больше, чем изменения тока кристалла. В некоторых случаях, используя (15.27), можно сделать приближенные поправки на отражения.

Для уменьшения отражений необходимо, чтобы штарковский электрод был заострен с обоих концов, отдельные секции волновода имели одинаковое поперечное сечение и тщательно подгонялись в местах соединения, а вакуумные окна были тонкими и из хорошего диэлектрического материала. Кроме того, при точных измерениях интенсивностей ток кристалла не должен быть очень большим, ибо в противном случае ток кристалла может нелинейно зависеть от уровня сверхвысокочастотного сигнала.

Если сопротивление нагрузки кристалла не очень велико, то ток кристалла обычно равен нескольким сотням микроампер. В заключение отметим, что цепи, усиливающие сигнал, должны быть линейными во всем диапазоне изменения сигнала (см. также Берд [1007]).

§ 16. НАПОЛНЕНИЕ ГАЗАМИ ЯЧЕЕК РАДИОСПЕКТРОСКОПОВ

В большинстве радиоспектроскопов используются газы при давлениях от 10^{-3} до 1 *мм. рт. ст.* Обычно исследуемый газ заключается в стеклянную колбу, соединенную с волноводом и вакуумным насосом. Стеклянный кран, смазанный вакуумной смазкой, регулирует поток газа в волновод. Если между колбой, содержащей газ, и волноводной ячейкой располагаются последовательно два крана, то газ может быть сначала впущен в пространство между кранами, после чего колба отсоединяется и газ из малого объема между кранами впускается в волновод. Это устройство очень удобно, так как оно позволяет заполнять поглощающую ячейку малыми количествами газа, которые очень трудно контролировать при помощи одного крана между колбой и ячейкой. Давление может быть измерено любым из обычных вакуумных манометров (Душман [584], Сандерсон [365]).

Некоторые газы реагируют со стеклом, крановой смазкой, металлическим волноводом, слюдяными окнами или изоляторами, поэтому необходим тщательный выбор материалов, находящихся в контакте с газом. Для изоляции штарковского электрода и выводов от него может быть использован тефлон (полимер четырехфтористого этилена), который инертен к большинству химических веществ. Когда исследуемый газ содержит производные фтора, часто используют трубки из политрифторхлорэтилена. Медь не реагирует с фтористыми соединениями и может быть использована для изготовления всей системы, соприкасающейся с газом.

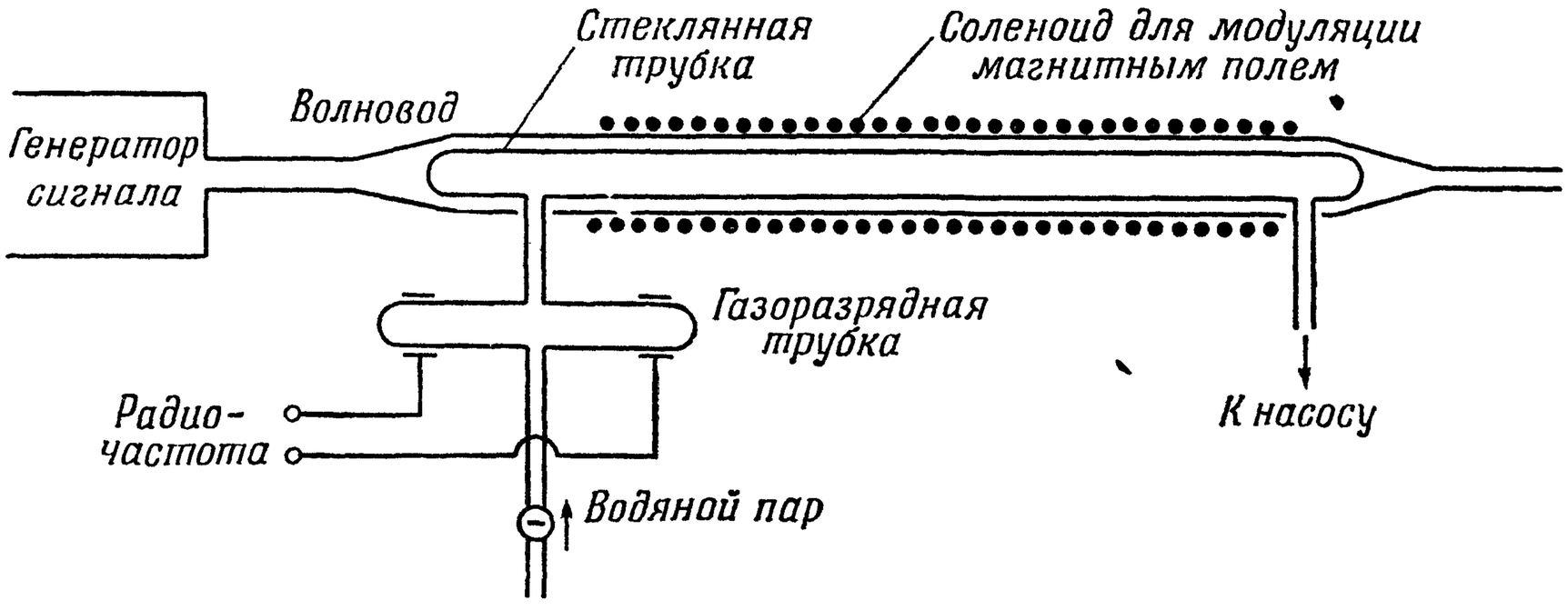
Для кранов применяются смазки, содержащие фтор и хлор. Хотя они обладают худшими смазочными свойствами, чем обычные крановые смазки, однако они менее подвергаются химическому воздействию. Для защиты окон также можно использовать тонкий слой такой смазки. Когда в поглощающей ячейке помещаются очень активные или нестабильные вещества (газы), эффект разложения вещества сводится к минимуму, если оно будет находиться в системе в течение нескольких часов или даже дней, для того чтобы поверхностные реакции могли закончиться. Время от времени газ может добавляться или в случае необходимости использоваться метод непрерывного потока при малом давлении. Для веществ с довольно высоким давлением паров химиче-

ские взаимодействия могут быть уменьшены при помощи охлаждения всей системы (Корнуэлл [476], Шарбо, Притчард, Томас, Майс и Дейли [550]).

Некоторые вещества, как, например, аммиак или вода, абсорбируются стенками волновода и очень медленно выделяются оттуда. Только через несколько дней (при комнатной температуре) линии аммиака или воды исчезнут в показаниях чувствительного спектроскопа. Нагреванием поглощающей ячейки примерно до 100° С обычно производится достаточное обезгаживание в течение нескольких часов. Дифференциальное поглощение стенками также может изменить состав газовой смеси, что приведет к существенным ошибкам в экспериментах по измерению расширения линии вследствие присутствия посторонних газов или при количественном анализе

§ 17. СПЕКТРОСКОПЫ ДЛЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Обычно свободные радикалы чрезвычайно нестабильны или химически активны; часто они существуют в виде отдельных молекул лишь в течение тысячных долей секунды или еще меньше (Райс Ф. и Райс К. [74а], Стикей



Фиг 114 Схема спектроскопа, используемого для наблюдения спектра свободного радикала OH

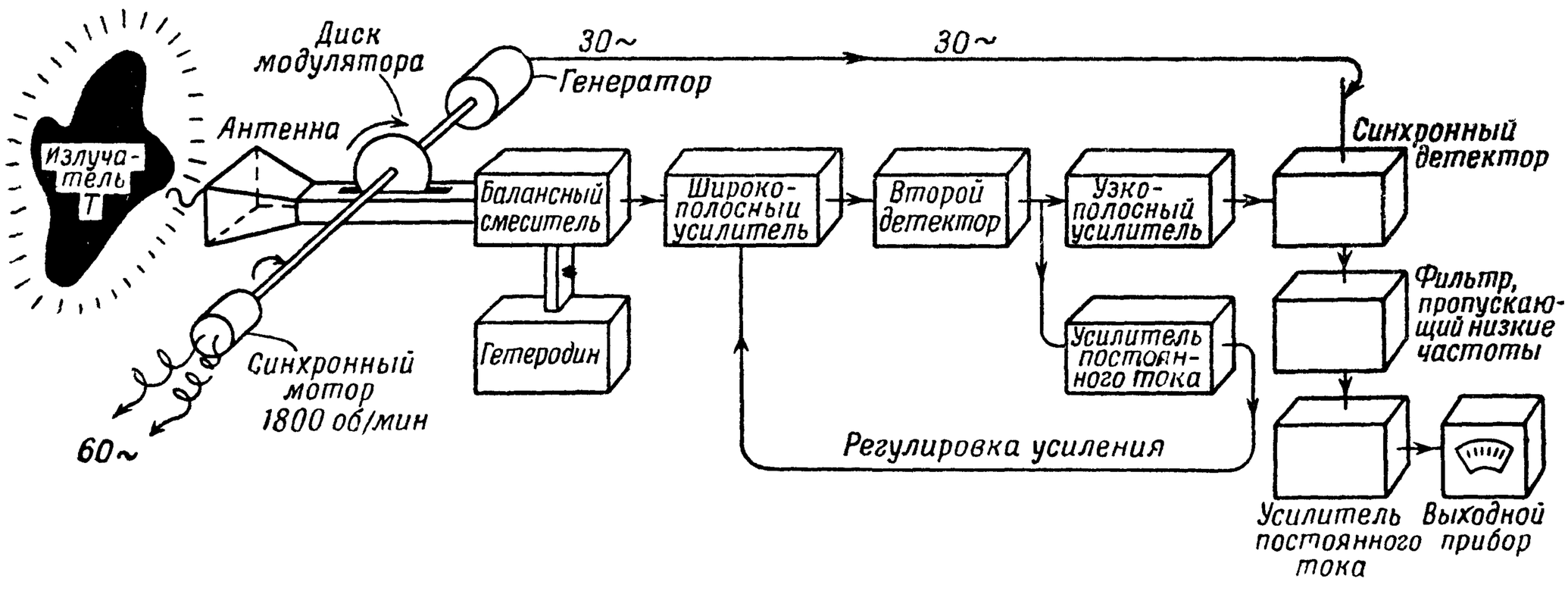
[194а], Уотерс [194б]). Однако молекулы, имеющие нечетное число электронов, являются стабильными (например, NO, NO_2, ClO_2) и, следовательно, должны существовать радикалы, обладающие достаточными стабильностью и временем жизни, которые дадут сверхвысокочастотные спектры. Время жизни этих химически активных веществ часто ограничено присутствием материалов, которые реагируют с радикалами или являются катализаторами.

Попытки исследования сверхвысокочастотных спектров свободных радикалов сопряжены с большими трудностями благодаря недостаточным знаниям их свойств и отсутствию удобного метода обнаружения наличия радикалов или уменьшения вредных примесей в системе (см. обзор Майса [790]). Сверхвысокочастотный спектр радикала OH, вызванный переходами между составляющими Λ-дублета, был исследован Сандерсом, Шавловым, Дусманисом и Таунсом [962, 1104], использовавшими установку, в которой радикалы не находятся в контакте с металлическими поверхностями (фиг. 114). Радикалы образуются диссоциацией водяных паров в высокочастотной газоразрядной трубке, имеющей наружные электроды, а затем пропускаются через прямую трубку, изготовленную из стекла, обладающего малыми потерями. Эта трубка вставляется в волновод круглого сечения, который плавным переходом соединяется с обычным прямоугольным волноводом. Молекулярная модуляция магнитным полем осуществляется при помощи соленоида, окружающего волновод; через соленоид пропускается постоянный ток и ток частотой 100 *кгц*. Волновод имеет продольную щель для устранения вихревых токов и для проникновения магнитного поля в волновод. Этот метод модуляции особенно удобен для исследования радикалов, обладающих большими магнитными момента-

ми, обусловленными непарным электроном. Поглощения, вызванные другими веществами, не модулируются и, таким образом, регистрироваться не будут.

§ 18. РАДИОМЕТРЫ

Этот тип спектроскопа, предложенный Диком [164], особенно удобен для исследования астрономических источников. В радиоастрономических исследованиях ни источник, ни поглощающее вещество не контролируются наблюдателем и, следовательно, не могут быть модулированы. Кроме того, излучение от астрономических источников обычно распределено в некотором диапазоне частот, а не является монохроматическим, как в случае сверхвысокочастотного генератора. Прибор, сконструированный Диком, может быть назван радиометром, так как он регистрирует шумовую мощность, излучаемую очень протяженными источниками, и измеряет кажущуюся температуру источника на сверхвысокой частоте.



Ф и г. 115. Блок-схема радиометра (Дик [164]).

В радиометре, схема которого изображена на фиг. 115, между антенной и детектором расположена подвижная поглощающая пластина. Она вводится и выводится из волновода с частотой 30 *гц*. Когда она введена в волновод, входной сигнал заменяется тепловым излучением от поглотителя, находящегося при комнатной температуре. Таким образом, небольшие изменения разности между эффективной температурой астрономического источника и температурой спектроскопа проявятся в виде изменений шумовой мощности, регистрируемой детектором в течение двух полупериодов. Сравнительно большая полоса пропускания усилителя промежуточной частоты (8 *мггц*) предназначена для того, чтобы регистрировались все тепловые шумы, излучаемые источником в пределах этой полосы, с каждой стороны от частоты генератора.

Уровни шумовой мощности в двух положениях (с введенным и выведенным поглотителями) сравниваются очень чувствительным синхронным детектором, имеющим для усреднения достаточно большую постоянную времени. Таким путем флуктуации тепловой шумовой мощности будут сведены к минимуму.

Как и в других спектроскопах, приспособленных для низких уровней сигнала, в радиометрах используется метод супергетеродинного приема. Чтобы мощность гетеродина не излучалась в волновод, где она может отразиться от поглотителя и от открытого волновода, используется балансный смеситель.

При помощи этого прибора можно определять изменения температуры источника с ошибкой менее 1° С, соответствующей шумовой мощности 10^{-16} *вт*. Отметим, что благодаря избирательности поглощения или излучения эффек-

тивная температура, измеряемая радиометром, часто отличается от температуры, измеряемой оптическим способом.

Изменение температуры, которое может быть обнаружено таким прибором, приближенно представлено следующим равенством (Дик [164]):

$$\Delta T = NT\left(\frac{\Delta\nu_2}{\Delta\nu_1}\right)^{1/2},$$

где T—температура приемника (комнатная температура), N—шум-фактор приемника (т. е. NT—кажущаяся температура во входной цепи приемника, определяемая шумами при отсутствии сигнала), $\Delta\nu_1$—полоса пропускания приемника до второго детектора, а $\Delta\nu_2$—полоса пропускания фильтра низких частот, следующего за синхронным детектором (см. фиг. 115).

Сверхвысокочастотное излучение межзвездного водорода распределено в диапазоне частот всего в несколько десятков килогерц. Поэтому для его исследования используется полоса пропускания приемника в несколько десятков килогерц, а частота гетеродина периодически смещается относительно средней величины с частотой синхронизации. Это смещение частоты заменяет переменный аттенюатор на схеме фиг. 115 и позволяет точно сравнивать величины шумовой мощности, излучаемой на резонансной частоте водорода и на соседних частотах.

Глава 16

МИЛЛИМЕТРОВЫЕ ВОЛНЫ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Обычные электронные лампы в цепях с сосредоточенными постоянными на сверхвысоких частотах работают неудовлетворительно, так как для их нормальной работы необходимо, чтобы длина волны значительно превышала размеры лампы и элементов цепи. Для нормальной работы клистронов, магнетронов и других сверхвысокочастотных приборов необходимо лишь, чтобы длина волны была сравнима с размерами прибора. Поэтому упомянутые приборы могут работать на длинах волн порядка 1 *см*. Однако при работе на длинах волн ниже 4 *мм* даже эти приборы нельзя использовать, ибо их размеры нельзя уменьшить в нужной степени.

Естественно, что источником электромагнитных колебаний с короткими длинами волн может служить нагретое тело; этот источник излучения обычно применяется в инфракрасной спектроскопии. Однако интенсивность излучения в длинноволновой инфракрасной области падает как $1/\lambda^2$ и для длин волн начиная с нескольких десятых миллиметра она становится настолько малой, что использование подобного источника в спектроскопии затруднительно. Например, интенсивность излучения 1 $см^2$ поверхности черного тела при температуре 2500° К в полосе частот, составляющей 1% всего спектра с центральной частотой, соответствующей длине волны ~ 1 *мм*, равна $5 \cdot 10^{-8}$ *вт*. Если мы сузим эту полосу или достигнем разрешающей силы 1 *мгц*, то мощность упадет до величины 10^{-11} *вт*, которая слишком мала для того, чтобы такой источник в настоящее время можно было использовать; последнее объясняется тем, что невозможно осуществить супергетеродинный прием, так как для него необходим более мощный гетеродинный генератор такой же частоты.

Таким образом, ни электронные генераторы, ни инфракрасные источники в области длин волн от нескольких десятых до нескольких миллиметров не могут обеспечить достаточной мощности излучения. В этом диапазоне длин волн спектроскопия сталкивается со все возрастающими трудностями. Существующие в настоящее время установки и приборы не могут обеспечить успешных спектроскопических исследований в области длин волн ~ 1 *мм* (см. ниже). Для более длинноволновой области миллиметровых волн спектроскопические исследования уже возможны, однако техника эксперимента отличается от техники, обычно используемой в диапазоне сантиметровых волн.

§ 2. ИСКРОВЫЕ ГЕНЕРАТОРЫ МИЛЛИМЕТРОВЫХ ВОЛН

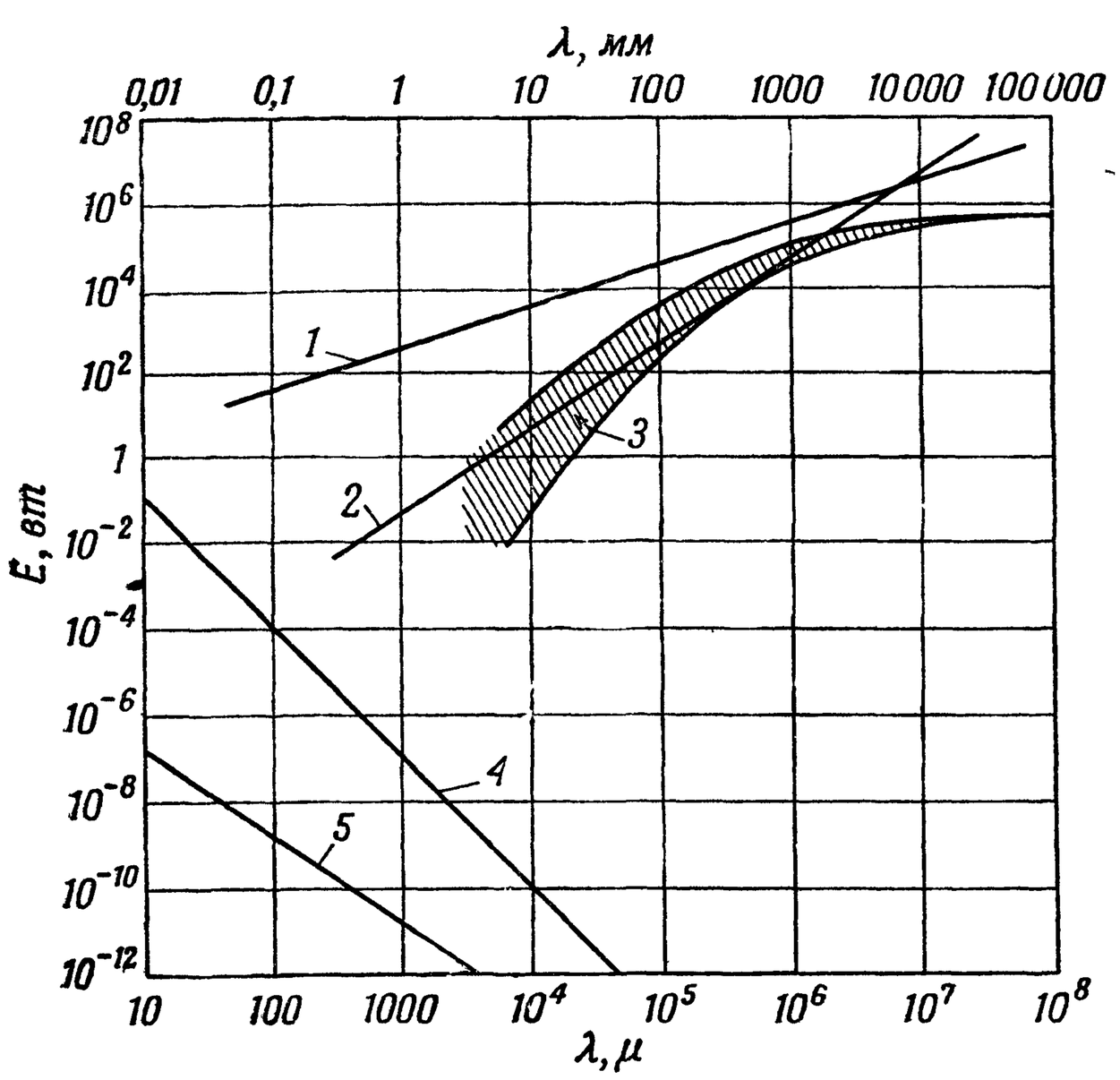
Мы уже упоминали, что тепловые источники миллиметровых или более коротких волн обладают очень малой мощностью; поэтому поиски более мощных генераторов, излучающих широкую полосу частот, начались еще до того, как были созданы генераторы сантиметрового диапазона. В 1895 г. Лебедев [1] использовал искровые генераторы для получения электромагнитного колебания с длиной волны 0,6 *мм*, а в 1922 г. Никольс и Тир достигли длин волн 0,22 *мм* [5, 6].

Одним из вариантов искрового генератора является массовый излучатель, который впервые применила Глаголева-Аркадьева [7]. В этом излучателе искровые разряды происходят между многочисленными мелкими металлическими частицами. Пара близко расположенных частиц с искровым промежутком между ними ведет себя как дипольный излучатель с короткой длиной волны излучения. Расстояния между частицами не постоянны, поэтому колебания генерируются в широкой полосе частот. Металлические частицы обычно взвешены в масле, которое течет мимо электродов, находящихся под высоким напряжением (Глаголева-Аркадьева [7, 18, 57], Левицкая [10], Калугина [102], Кули и Рорбо [143]). Этим способом удалось получить излучение на длинах волн от 0,1 до 50 *мм* и с помощью дифракционных решеток применить его в спектроскопических исследованиях низкой разрешающей силы. Рассматриваемый источник, кроме сплошного спектра излучения и низкой интенсивности, имеет еще один серьезный недостаток: для пробоя главного искрового промежутка необходимы импульсы высокого напряжения. Эти импульсы, несмотря на тщательное экранирование, уменьшают практическую чувствительность усилителя.

Массовый излучатель может иметь и другую конструкцию: заряженные капли ртути падают в сосуд с ртутью, который имеет заряд противоположного знака (Нетеркот [533]). Этим способом удалось получить излучение малой мощности в области длин волн от 2 до 10 *мм*.

§ 3. ЛАМПОВЫЕ ГЕНЕРАТОРЫ

Для миллиметрового диапазона более удобны ламповые генераторы, хотя по сравнению с некогерентными источниками их конструирование сопряжено с большими трудностями. Так как в этом случае вся излучаемая мощность сосредоточена в узкой полосе частот, то конструкция спектрометра может быть более простой, ибо не нужна, например, дифракционная решетка с высокой разрешающей силой. В наиболее благоприятных случаях почти вся излучаемая энергия заключена в узкой полосе частот.



Фиг. 116. Предельные мощности тепловых источников и тепловые ограничения для ламповых генераторов (Пирс [539]).

1—поток сквозь куб со стороной λ, разность температур 1000° К, *2*—излучение с поверхности квадрата со стороной λ, 1000° К, *3*—(заштрихованная область) мощность ламповых генераторов, *4*—излучение с поверхности 1 $см^2$ при температуре 5000° К, полоса 1%, *5*—излучение с поверхности 1 $см^2$ при температуре 5000° К, полоса 1 *мггц*.

Для создания ламп миллиметрового диапазона можно уменьшить соответствующие размеры ламп, работающих в сантиметровом диапазоне длин волн. Были изготовлены клистроны, лампы бегущей волны и лампы с обратной волной, при помощи которых удалось достигнуть длин волн ~4 *мм*, а при помощи импульсных магнетронов и 2,5 *мм* (ср. обзор Пирса [539]). Недавно сконструированный генератор с

обратной волной, видимо, является наиболее удобным источником сверхвысокочастотных колебаний для спектроскопии. Все же первые три типа ламп оказались малоэффективными, так как размеры их настолько малы, что не удается обеспечить удовлетворительного отвода тепла, вследствие чего нормальная работа оказалась возможной лишь при очень небольшом уровне мощности. Кроме того, потери в них увеличиваются приблизительно как квадрат частоты. Магнетроны вследствие импульсного режима работы в состоянии обеспечить несколько бóльшую эффективность и более мощный выходной сигнал в миллиметровом диапазоне. На фиг. 116 приведена зависимость допустимой мощности на выходе от теплоотвода. Размеры ламп того же порядка, что и длина волны λ; естественным пределом количества тепла, которое может быть рассеяно при помощи механического контакта, служит верхняя линия на графике фиг. 116. Реальные лампы (на графике заштрихованная область) в сантиметровом диапазоне довольно близко подходят к этому пределу. Нагретые тела в диапазоне сверхвысоких частот излучают значительно меньшую мощность с весьма малой сцектральной плотностью.

Если эффективность ламповых генераторов не слишком мала, то мощность их излучения в миллиметровом диапазоне волн несравнимо больше, чем излучение нагретых тел. Обычно эффективность импульсных ламп несколько больше, чем у ламп непрерывного действия. Этим и объясняется некоторая неопределенность выходной мощности ламповых генераторов, которая показана на фиг. 116.

Выходная мощность лампы, сконструированной для работы в более короткой области длин волн, чем сантиметровый диапазон, путем пропорционального уменьшения размеров, останется неизменной, если сохраняются неизменными ток и потери. Однако уменьшение размеров лампы приводит к уменьшению площади катода, пропорциональному квадрату линейных размеров. Поэтому необходимо найти способ увеличения плотности эмиссионного тока. Увеличение плотности эмиссионного тока сопровождается увеличением действия пространственного заряда, что приводит к изменению режима лампы. В короткие промежутки времени можно достигнуть очень высокой плотности эмиссионного тока при условии, что лампа перед следующим импульсом не работает. Именно так работает магнетрон; анодное напряжение подается лишь в течение одной из каждой тысячи микросекунд, к тому же происходит интенсивная обратная бомбардировка катода некоторой частью электронов Достигаемая плотность эмиссии значительно выше, чем у обычных ламп. Во время импульса высокое анодное напряжение преодолевает влияние пространственного заряда вблизи катода.

Наконец, допуски при изготовлении клистронов миллиметрового диапазона (путем пропорционального уменьшения размеров сантиметрового клистрона) становятся чрезвычайно малыми. По этим причинам желательно иметь такую лампу, размеры которой были бы велики по сравнению с длиной волны. Клистроны, лампы бегущей или обратной волн и магнетроны оказываются в лучшем положении по сравнению с обычными триодами для сверхвысокочастотного диапазона, ибо их размеры не обязательно должны быть малы по сравнению с генерируемой длиной волны. Характеристические размеры этих или каких-либо других сконструированных к настоящему времени ламп не превышают генерируемую длину волны. Все указанные типы ламп подверглись успешной переделке для работы в миллиметровом диапазоне, и, несмотря на трудности, можно ожидать дальнейших успехов в этом направлении.

Для генерирования длин волн вплоть до 5 *мм* обычно используются клистроны с мощностью выходного сигнала порядка нескольких милливатт. Для более длинноволнового диапазона миллиметровых волн в Англии были созданы отражательные клистроны (см. обзор Лайнса [414]). К сожале-

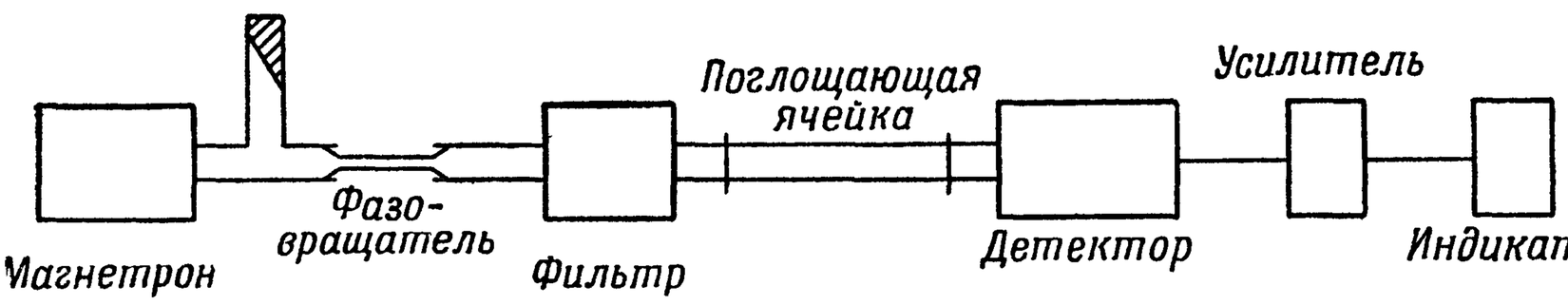
нию, миллиметровые клистроны обладают более высоким уровнем шумов и оказываются менее стабильными, чем их прототипы в сантиметровом диапазоне. Иногда излучаемая мощность очень сильно меняется с частотой.

Для миллиметрового диапазона было сконструировано несколько типов генераторов бегущей волны. Мильман [659] описал работу лампы бегущей волны в качестве усилителя и генератора в диапазоне от 6 до 8 *мм*. Для диапазона длин волн около 5 *мм* удалось изготовить генератор обратной волны с выходной мощностью около 10 *мвт* и с электронной настройкой частоты в пределах ~30%. Однако как лампы бегущей волны, так и лампы с обратной волной, приспособленные для работы в миллиметровом диапазоне, все еще сложны и дороги в производстве.

Для работы на длинах волн ~ 2,5 *мм* разработаны импульсные магнетроны. Однако в этих приборах частота не может быть изменена. Для 6-миллиметрового диапазона сконструировано несколько импульсных магнетронов, частота которых может быть изменена в пределах 1 или 2%. По конструкции эти магнетроны проще, чем, например, клистроны; при их использовании удалось достигуть к.п.д. порядка 5%. При таком к.п.д. можно получать довольно значительные выходные мощности в импульсе; у «миллиметровых» магнетронов выходная мощность равна ~25 *квт*.

§ 4. ГАРМОНИКИ ЛАМПОВЫХ ГЕНЕРАТОРОВ

Некоторые типы ламп излучают значительную мощность на длине волны примерно 1 *см*. Проводились исследования по использованию обертонов основного колебания этих генераторов в качестве источника миллиметровых волн.



Фиг. 117 Блок-схема установки для выделения гармоник магнетрона (Клейн, Лоубсер, Нетеркот и Таунс [775]).

Магнетроны, например, излучают настолько большую мощность, что удается обнаружить даже сравнительно слабые обертоны. Клейн, Лоубсер, Нетеркот и Таунс [775] наблюдали у генераторов *K*-диапазона гармоники вплоть до десятой (длина волны 1,25 *мм*), а у генератора на длину волны 3,3 *мм*—третью (1,1 *мм*). Для наиболее коротких длин волн удалось получить пиковую мощность в несколько сот микроватт. В применявшейся аппаратуре регулировка выходного сигнала гармоники на максимум осуществлялась с помощью бокового волноводного плеча и фазовращателя, которые в совокупности представляли собой регулируемую нагрузку (фиг. 117). В качестве фильтра, который выделяет высшие гармоники, использовался отрезок волновода, размеры которого слишком малы для того, чтобы пропускать более длинноволновое излучение. Магнетронный генератор применялся также в соединении с решеткой в виде эшелетта, аналогичной, в принципе, решеткам, которые используются в инфракрасной спектроскопии. Эта отражательная решетка располагалась в свободном пространстве против передающего волновода. Продифрагировавшее излучение направлялось решеткой в волноводную секцию, в которой помещался детекторный кристалл. С помощью такой аппаратуры было обнаружено, что не все излучаемые магнетронами высокие частоты являются гармониками, т. е. целым кратным основной частоты. Однако эти частоты слабее истинных гармоник, поэтому обычно их существование не приводит к ошибкам. Количество гармоник и обертонов сильно изменяется от

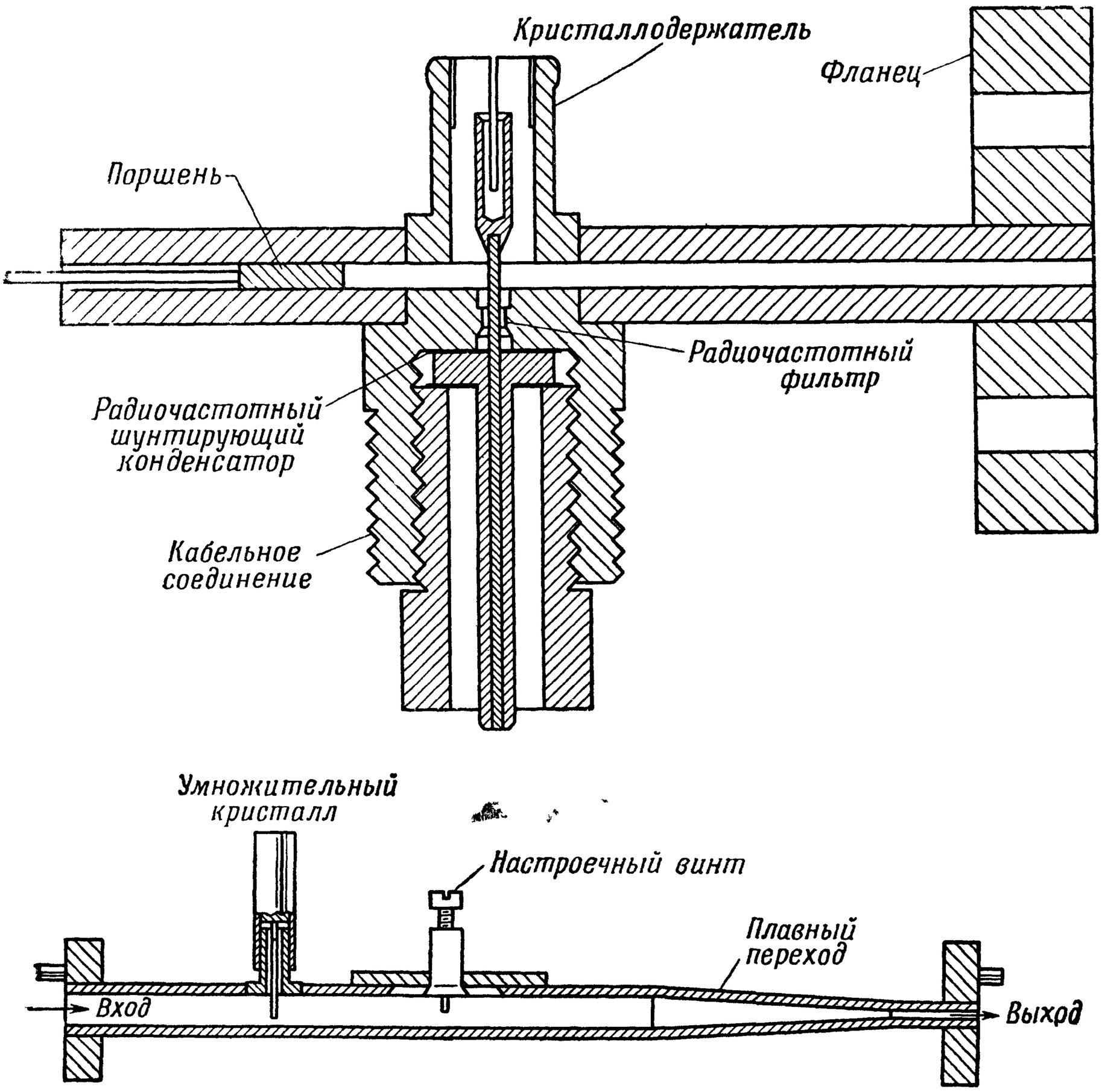
лампы к лампе даже для ламп одного и того же типа. Применение гармоник магнетрона для целей спектроскопии ограничено трудностью создания магнетронов, частота которых могла бы меняться в широком диапазоне.

Клистроны для генерации длин волн около 1 *см* обладают значительной мощностью и удовлетворительной стабильностью. В их выходном сигнале отдельные гармоники имеют заметную мощность, однако мощность гармоники не остается достаточно постоянной и слабо поддается регулировке.

Гармоники от сверхвысокочастотных генераторов могут быть получены также с помощью нелинейных элементов цепи. В большинстве случаев в качестве нелинейного элемента используется кремниевый кристалл. Но прежде чем перейти к обсуждению генератора гармоник на кремниевом кристалле, рассмотрим вопрос о детектировании миллиметровых волн.

§ 5. ДЕТЕКТИРОВАНИЕ МИЛЛИМЕТРОВЫХ ВОЛН

Для детектирования миллиметровых волн может быть использована аппаратура инфракрасного и сантиметрового диапазонов волн. В инфракрасном диапазоне наиболее употребительны тепловые детекторы; на сантиметровых волнах обычно используют кристаллические детекторы, хотя иногда применяют и тепловые детекторы.



Фиг. 118. Схема устройства для генерирования и детектирования миллиметровых волн с помощью кристаллов патронного типа.

а—детектор; *б*—простой генератор гармоник (Джонсон, см работу Горди [748]).

В ранних работах с массовыми излучателями применялись различные типы тепловых детекторов. Кули и Рорбо [143] использовали термопару висмут—сурьма, все спаи которой были покрыты оболочкой толщиной 2 *мм*, изготовленной из равных частей сажи и пробковой крошки, на которую гальваническим путем был нанесен теллур. Это покрытие эквивалентно большому числу поглотителей, размеры и расстояния между которыми сравнимы с детектируемой длиной волны. Упомянутая термопара использовалась в области длин волн от 0,2 до 2,2 *мм*; чувствительность ее была такой, что после усиления поток мощности на 1 $см^2$ подвергшейся облучению поверхности термопары был равен $\sim 3 \cdot 10^{-8}$ *вт*. Более чувствительным тепловым детектором является ячейка Голе (Голе [215, 216]). Этот детектор состоит из двух пленок с воздушной прослойкой между ними. Одна из пленок является поглотителем излучения, другая представляет собой очень легкое гибкое зеркало. Излучение, падающее на поглотитель, нагревает пленку, а следовательно, и воздух в ячейке, который, расширяясь, слегка отклоняет зеркало. Отклонение зеркала изменяет величину светового потока, падающего на фотоэлемент, результирующий ток которого пропорционален интенсивности излучения.

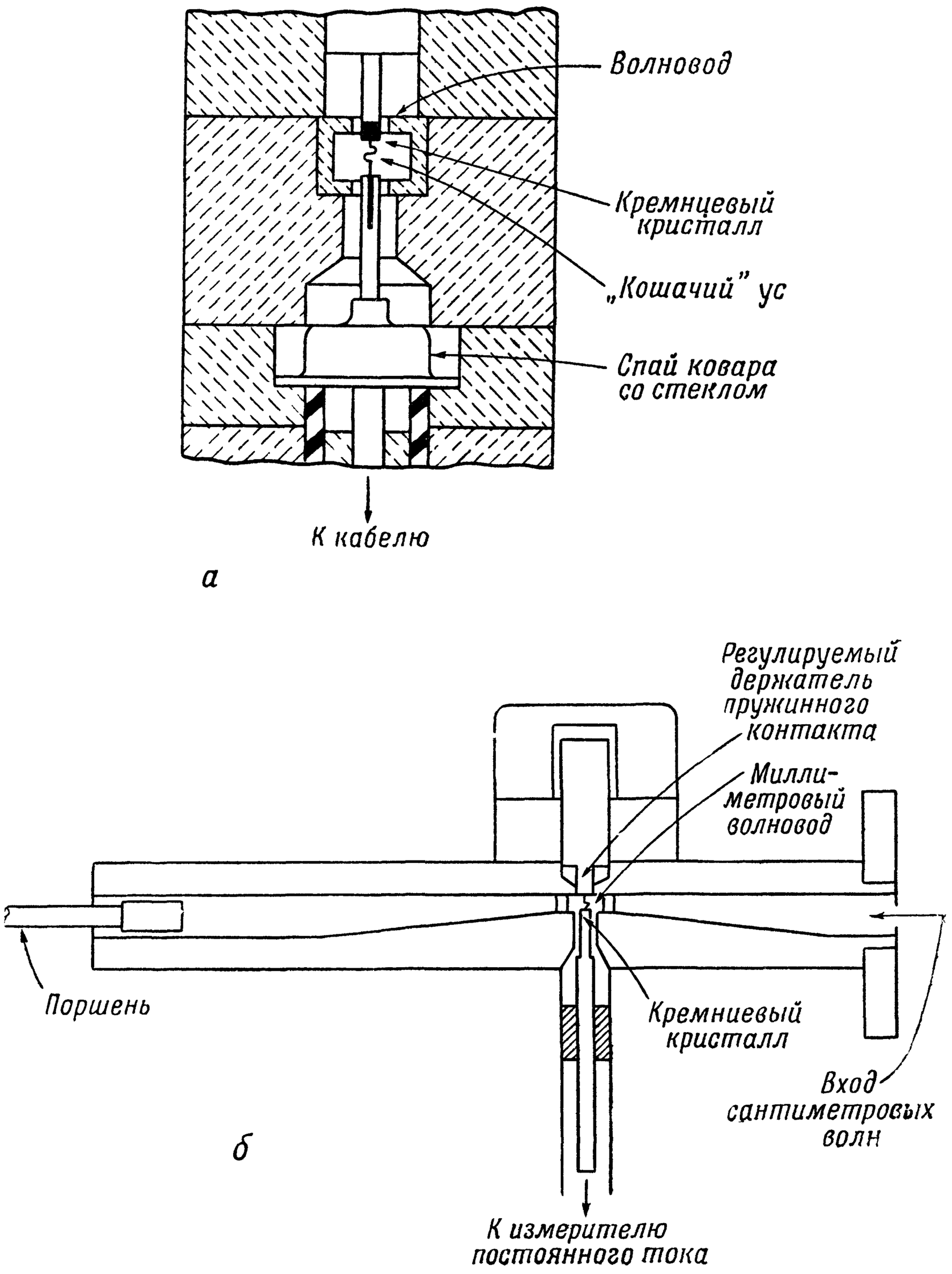
При использовании ячейки в качестве детектора миллиметровых волн конец волновода направляется на ячейку [775]. При этом вследствие конечных размеров апертуры ячейки могут наблюдаться некоторые резонансные явления, поэтому для оптимальной работы ячейки необходимо подобрать соответствующее расстояние между ячейкой и волноводом. Вращением полукруглого поглотителя, который может вводиться в волновод через щель, излучение прерывается 10 раз в 1 *сек*. Одна из ячеек подобного типа с использованием схемы с постоянной времени 5 *сек* имела чувствительность приблизительно $5 \cdot 10^{-11}$ *вт*. Подобная чувствительность возможна и на более коротких длинах волн; следовательно, ячейку Голе можно использовать на длинах волн, составляющих доли миллиметра.

В более длинноволновом миллиметровом диапазоне в качестве детекторов или генераторов гармоник (умножителей частоты) удобно применять закрытые кристаллы патронного типа, разработанные для диапазонов 1,25 *см* (1N26) или 8 *мм* (1N53). В одной из конструкций детектора с кристаллом патронного типа (Берингер [156]) сигнал подается на кристалл из волновода через короткую коаксиальную линию. Горди и его сотрудники [439, 486, 748] в своих спектроскопических работах в миллиметровом диапазоне широко и успешно применяли конструкции, подобные тем, которые несколько упрощенно изображены на фиг. 118. Такие детекторы с применением стандартных кристаллов лучше всего работают на длинах волн, превышающих 4 *мм*, но они детектировали излучение на длинах волн вплоть до 2 *мм*. Применение подобных детекторов на таких коротких длинах волн сопряжено со значительными трудностями; необходимо очень тщательно отбирать кристаллы, каждый из которых работает в очень узкой области частот.

В большинстве случаев для спектроскопических целей лучше всего пользоваться «широкополосными» элементами, т. е. такими, которые удовлетворительно работают в широком диапазоне частот без сложных элементов настройки. Простые широкополосные детекторы и другие элементы цепей особенно необходимы на высоких частотах. Это объясняется, в частности, тем, что на наиболее коротких длинах волн любые критические размеры очень трудно проконтролировать и их лучше всего избегать вообще. Кроме того, спектроскопия на длинах волн, меньших нескольких миллиметров, находится еще в зачаточном состоянии и ее развитие испытывает много других трудностей, так что дополнительная трудность, связанная с сужением частотного диапазона детекторов, весьма нежелательна.

Хотя конструирование детекторов, в которых используются кусочки кремния, укрепленные в волноводе непосредственно без защитного патрона, несколько более сложно и такое устройство менее прочно, чем стандартные

кристаллы 1N26 и 1N53, однако на самых коротких длинах волн такие детекторы обладают гораздо лучшей характеристикой. Задача подвода мощности к кристаллу сильно упрощается и детектор становится применимым в значительно более широкой области частот. Клейн, Лоубсер, Нетеркот и Таунс



Ф и г. 119. Схема устройства для генерирования и детектирования миллиметровых волн с помощью кристалла, вмонтированного в волновод открытым способом.

а—детектор (Клейн, Лоубсер, Нетеркот и Таунс [775]), *б*—генератор гармоник. Волновод, предназначенный для отвода мощности на высших гармониках, пересекает волновод, подводящий мощность на основной частоте, в точке, где помещается кристалл, перпендикулярно плоскости фигуры (конструкция Рихтера, см в работе Нетеркота, Клейна и Таунса [796]).

[775] показали, что детекторы этого типа, изображенные на фиг. 119, весьма чувствительны в широком диапазоне частот и работают на длинах волн по крайней мере до 1 *мм*. Вблизи 1 *мм* эти детекторы оказались лишь примерно в 100 раз менее чувствительными, чем наилучшие кристаллы на длине волны 1 *см*. Систематическое изучение нескольких детекторов и генераторов гармоник в диапазоне длин волн от 6 до 2 *мм* проделали Джонсон, Слэгер

и Кинг [1065]. Они исследовали кристаллы патронного типа (1N26, 1N31 и 1N53), кристаллы патронного типа с частично удаленной стенкой патрона и «открытое крепление в волноводе», изображенное на фиг. 119. Оказалось, что последний тип как детектор явно превосходит остальные, в особенности на самых высоких частотах.

§ 6. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ГЕНЕРАТОРЫ ГАРМОНИК

Основная мощность сигнала от электронного генератора (обычно клистрона) подается на полупроводниковый кристаллический генератор гармоник, на выходе которого вследствие нелинейной характеристики полупроводника происходит образование гармоник основной частоты. Хорошие генераторы гармоник должны с наименьшими потерями обеспечивать питание кристаллов мощностью на основной частоте и обладать соответствующими нелинейными характеристиками. Кроме того, излучение в волновод на генерируемых гармониках должно быть достаточно эффективным. Необходимо хорошее согласование кристалла одновременно на основной частоте и частоте гармоник. Поэтому эти устройства несколько более сложны, чем детекторы. Однако принципы работы и детекторов и генераторов очень просты, поэтому в конструкциях, предназначенных для выполнения обеих функций, обычно используется один и тот же тип кристаллодержателя, как это и следует из фиг. 118—120.

Вариант генератора, изображенный на фиг. 118, вполне пригоден для больших длин волн, но на самых коротких волнах происходит сужение частотной полосы и уменьшается мощность выходного сигнала. Открытое крепление кристалла в волноводе (см. фиг. 119) обладает существенными преимуществами, по сравнению с конструкцией, изображенной на фиг. 118, так как это устройство широкополосно (Нетеркот, Клейн и Таунс [796]) на более высоких частотах оно обладает значительно более мощным выходным сигналом (Джонсон, Слэгер и Кинг [1065]).

Совсем недавно Кингу и Горди [914, 1068] удалось продвинуть нижний рабочий предел кристаллических генераторов гармоник вплоть до 1 *мм* или немного ниже. Детекторы и генераторы, которые были ими применены (фиг. 120), относятся к типу конструкций с открытым креплением кристалла в волноводе. Наиболее короткая длина волны, полученная до сих пор с помощью генератора гармоник этого типа, равна 0,77 *мм* (Беррус [1017]). Однако, по-видимому, удастся получить заметную мощность на длинах волн в несколько десятых долей миллиметра.

В настоящее время получено слишком мало количественных характеристик наилучших конструкций кристаллических генераторов гармоник на длинах волн около 1 *мм*. Тем не менее мы все-таки попытаемся суммировать известные данные.

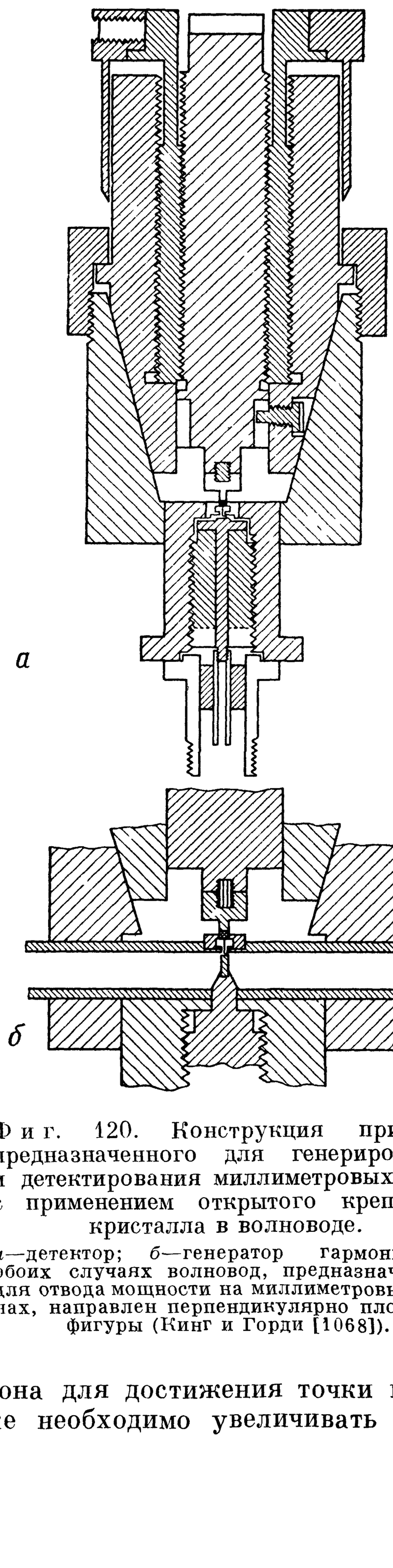
Для самых коротких длин волн исключительно важно, чтобы кристалл укреплялся в волноводе открытым способом, изображенном на фиг. 119—120, и имел простые настроечные элементы. Некоторые успехи достигнуты и в разработке несколько иного типа крепления (Нетеркот, Клейн и Таунс [796], Джонсон, Слэгер и Кинг [1065], Кинг и Горди [1068]), однако детали конструкции не совсем ясны. Отметим, что высокие гармоники каждого из этих типов генераторов получаются в виде набора различных типов волн в волноводе и поэтому задачи распространения и согласования не могут быть так же просто и успешно решены, как это можно сделать для волновода с одним только типом волны.

Вопрос о наилучшем материале для кристаллов до сих пор не исследовался. Кинг и Горди [914, 1068] использовали кусочки кремния диаметром

$\sim$1 *мм*, отломанные от кремниевой пластинки кристаллов 1N26. Они отмечают, что маленькие кристаллы работают значительно лучше, чем большие, но удовлетворительного объяснения этого экспериментального факта они не дали. Кристаллы 1N23 содержат цилиндрики кремния диаметром около 1 *мм*; такие кристаллы применялись успешно. Наилучшие типы травленой или полированной поверхности неизвестны. Существенно, чтобы кристаллы сохранялись сухими. Высокая влажность, по крайней мере у некоторых кристаллов, приводит к быстрому ухудшению контакта.

Особое внимание следует уделять получению очень маленькой точки контакта на кристалле. Большая контактная поверхность создает емкость, которая вследствие шунтирования будет ухудшать нелинейные характеристики проводимости. Сопротивление наименьших площадей контакта, которые удалось получить, остается довольно малым на длинах волн ~ 1 *мм*.

«Кошачий ус», т. е. тонкая вольфрамовая проволока, посредством которой осуществляется контакт, обычно имеет диаметр $\sim 0{,}005$ *см*. Путем электролитического травления ее можно заострить (Торрей и Уитмер [347]), однако острие тупится о поверхность кремния, поэтому необходима тщательная регулировка давления контакта; следует помнить, что многократное надавливание также приводит к затуплению острия контакта. Для тщательной регулировки давления полезно применять дифференциальный винт (см. фиг. 120). Обычно наилучшая характеристика получается тогда, когда острие впервые касается поверхности кристалла. Небольшое увеличение давления может ухудшить характеристику, но часто существует несколько более высокое давление, при достижении которого свойства контакта проходят через второй оптимум, мало отличающийся от первого.



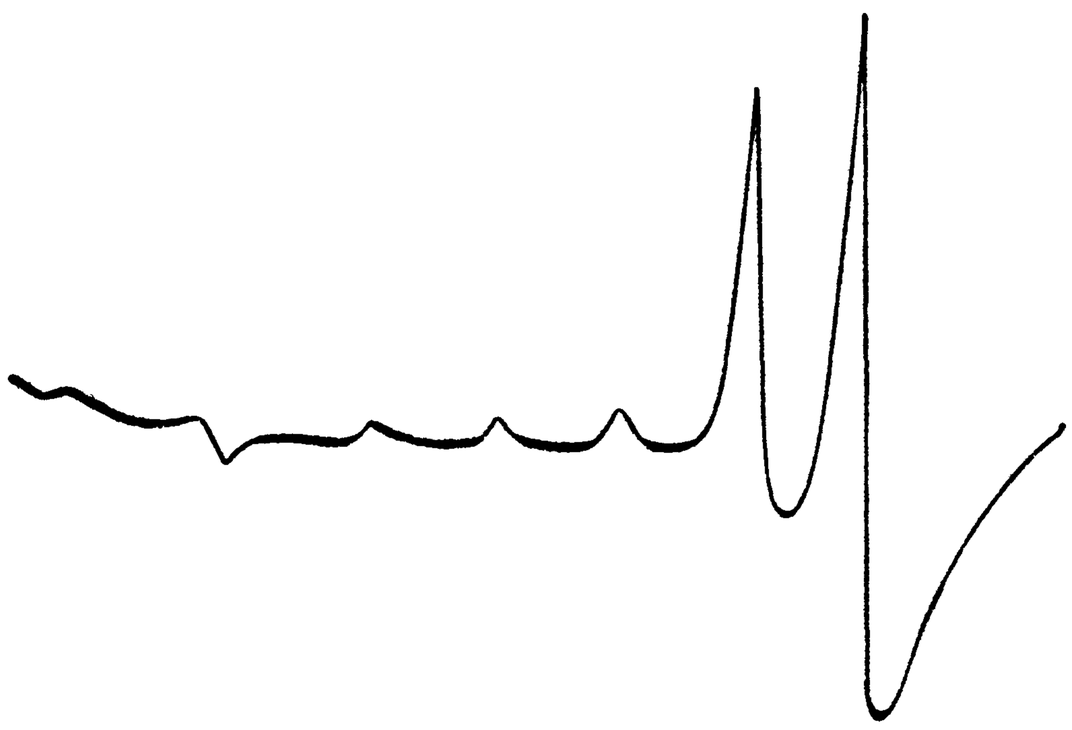
Фиг. 120. Конструкция прибора, предназначенного для генерирования и детектирования миллиметровых волн с применением открытого крепления кристалла в волноводе.

а—детектор; *б*—генератор гармоник. В обоих случаях волновод, предназначенный для отвода мощности на миллиметровых волнах, направлен перпендикулярно плоскости фигуры (Кинг и Горди [1068]).

Для получения высших гармоник очень важно, чтобы генератор гармоник обеспечивался значительной мощностью на основной частоте. Выходной сигнал гармоники обычно быстро возрастает с увеличением мощности на основной частоте, пока не достигнет точки «насыщения», после чего он остается приблизительно постоянным. По крайней мере для первых четырех гармоник *K*-диапазона для достижения точки насыщения на каждой последующей гармонике необходимо увеличивать мощность на основной частоте.

Вполне вероятно, что величина излучаемой мощности на очень высоких гармониках зависит от высокочастотного напряжения в точке контакта с кристаллом. Это напряжение так велико, что основная часть нелинейного участка характеристики кристалла проходится переменным напряжением на основной частоте за время, сравнимое с периодом гармоники. Для генерации самых высоких гармоник мощность на основной частоте должна быть равна по крайней мере 100 *мвт*. Обычно контакты с кристаллом могут выдержать без всякого ущерба мощность в несколько сотен милливатт.

На первый взгляд кажется, что более короткие длины волн можно получить, используя в качестве основной мощность на длине волны короче 1 *см*. Однако высокочастотные клистроны излучают значительно меньшую мощность, чем клистроны *K*-диапазона. Поэтому мощность гармоник, полученная с помощью высокочастотных клистронов, не превышает мощности гармоник обычного клистрона 2К33.



Фиг. 121. 8-я, 10-я, 12-я, 16-я, 18-я и 20-я (справа налево) вращательные линии OCS, полученные с помощью 4-й и т. д. вплоть до 10-й гармоник клистрона, работавшего на длине волны 1,23 *см*.
Основная частота возрастает слева направо. Гармоники охватывают диапазон частот от 97 000 до 243 000 *мггц* (длины волн от 3,08 *мм* до 1,23 *мм*) (Кинг и Горди [1068])

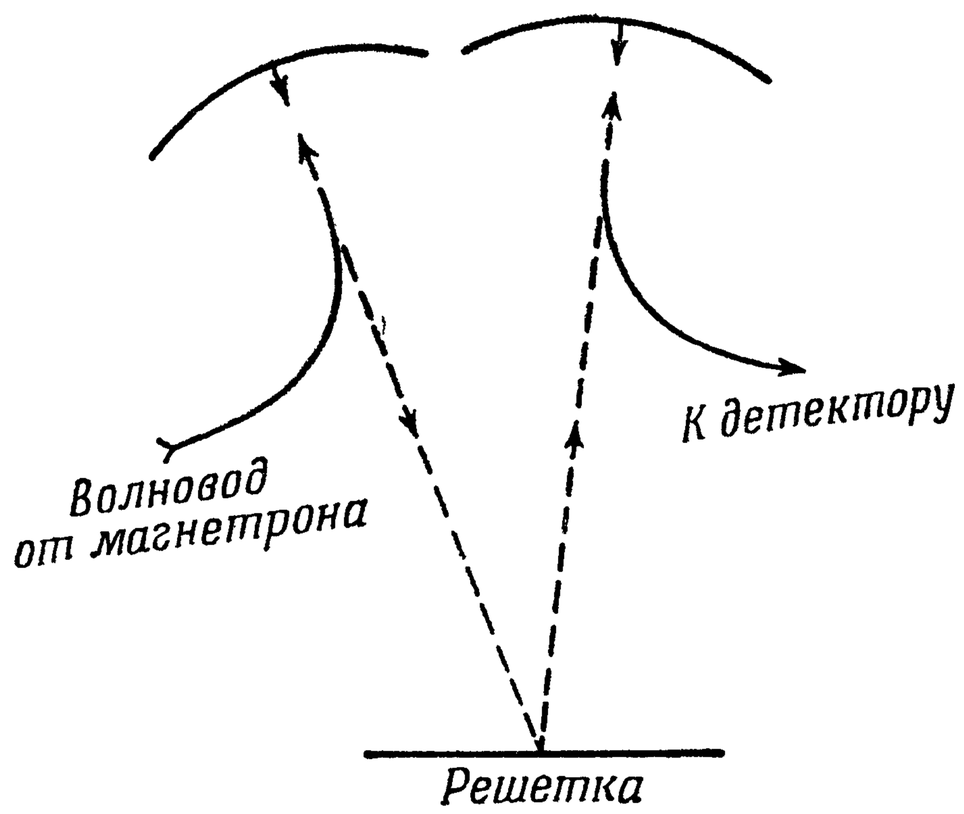
Хорошая конструкция генератора гармоник и детектора должна обеспечивать на второй гармонике *K*-диапазона мощность $\sim$1 *мвт* или $\sim$ 1 *ма* выпрямленного тока. Продетектированные сигналы гармоник вплоть до пятой или шестой будут уменьшаться приблизительно в 10 раз при повышении номера гармоники на единицу. Однако для гармоник, превышающих седьмую или восьмую, при переходе от одной гармоники к следующей сигнал будет уменьшаться лишь в 3 или 4 раза, если мощность на основной частоте поддерживается на достаточно высоком уровне.

Задача генерирования гармоник и детектирования на длинах волн короче 1,5 *мм* в настоящее время решается вслепую, путем подбора условий и настройки. Идентифицирование полученных гармоник можно осуществлять с помощью короткого отрезка волновода, размеры которого оказываются меньше критических для низких гармоник и которые, следовательно, работают в качестве фильтров, пропускающих высокую частоту. Кинг и Горди [1068] предлагают использовать такую настройку, чтобы основная частота или какая-либо из низших гармоник совпадали с вращательной линией поглощения линейной или симметричной молекулы. Это приведет к тому, что более высокие гармоники будут совпадать (но не очень точно вследствие центробежного растяжения) с вращательными линиями той же самой молекулы. При изменении частоты клистрона появляются линии поглощения обычно с постепенно уменьшающейся амплитудой (как это изображено на фиг. 121), которые соответствуют следующим друг за другом гармоникам. Число присутствующих гармоник можно оценить по числу наблюдающихся линий поглощения. Настройку для отдельной гармоники можно произвести, наблюдая соответствующую величину линии поглощения. Для использования этого метода необходимо найти молекулу, вращательные линии которой наиболее близко расположены к желательной частоте, ибо при изменении частоты клистрона мощность гармоники не будет оставаться постоянной.

§ 7. РАСПРОСТРАНЕНИЕ МИЛЛИМЕТРОВЫХ ВОЛН

Обычные прямоугольные волноводы, в которых распространяется только основной (TE_{10}) тип волны, применяются и на миллиметровых волнах, хотя затухание возрастает с частотой [см. (14.27)], и на самых коротких длинах волн затухание может стать слишком большим. Для использования волноводов с размерами, значительно превышающими критические (например, волноводы K-диапазона), они должны быть согласованы с генератором или с маленьким волноводом, отфильтровывающим низкие частоты посредством соответствующих плавных переходов. Однако в таких волноводах будут распространяться и более высокие типы волн, которые возбуждаются на неоднородностях линии передачи, поэтому особое внимание следует уделить устранению неоднородностей. Например, при соединении с помощью фланцев необходимо тщательно выравнивать волноводные секции. Многие из генераторов миллиметровых волн сами возбуждают в волноводе целый ряд различных типов волн. Тогда в волноводе уже присутствует целый комплекс типов волн, но устранение неоднородностей существенно и в этом случае, так как этим можно уменьшить отражения и потери.

Аттенюаторы, применяемые на миллиметровых волнах, аналогичны аттенюаторам для более длинных волн, хотя и имеют меньшие размеры. Удовлетворительно работают заостренные, покрытые графитом слюдяные пластинки, которые вводятся в щель, прорезанную в середине широкой стенки волновода.



Фиг. 122. Применение дифракционной решетки для измерения миллиметровых длин волн (Клейн, Лоубсер, Нетеркот и Таунс [775]).

Иногда удобно использовать экспериментальную технику, подобную применяемой в оптической спектроскопии. Например, не слишком маленькие рупоры в свободном пространстве или в поглощающем газе будут давать довольно узкий луч. Этот луч может быть отражен дифракционной решеткой, с помощью которой делают грубые оценки длин волн. Чтобы достигнуть высокой эффективности, в качестве решетки используют эшелетт с отражателем специальной формы, дающим максимальную интенсивность. Одна из часто применяемых решеток типа эшелетта для длины волны около 1,6 *мм* состоит из восьмидесяти канавок шириной ~ 3 *мм*, прорезанных в плоской металлической поверхности. Фокусировка сверхвысокочастотного излучения обеспечивается двумя сферическими зеркалами, как это изображено на фиг. 122. Решетка в виде эшелетта эффективна только для определенной длины волны, хотя интерференционный максимум достаточно широк. Более сложная конструкция, которая применялась для несколько более длинных волн, состояла из полукруглых стержней, при вращении которых производилась настройка на нужную частоту [281].

§ 8. ИЗМЕРЕНИЕ ЧАСТОТЫ

Методы измерения частоты в миллиметровом диапазоне мало чем отличаются от методов, применяемых на более длинных волнах сверхвысокочастотного диапазона (см. гл. 17). Однако удобство различных методов измерений частоты в зависимости от длины волны изменяется.

На более длинных миллиметровых волнах можно использовать объемные резонаторы. Однако требования к конструктивным допускам значительно возрастают. Кроме того, для большинства типов колебаний добротность Q понижается с уменьшением длины волны. Добротность можно несколько увеличить, если использовать большой объемный резонатор, в котором возбуждается более высокий тип волны, например один из круговых электрических типов, при котором не существует токов через зазор между краем поршня и стенкой. Однако в этом случае необходимы специальные меры для однозначного определения типа возбуждаемого колебания и для того, чтобы резонанс действительно существовал при том типе волны, который предполагалось получить. Один из хороших методов проверки заключается в сравнении частоты с известной спектральной линией. Другой метод грубой оценки частоты генератора, а следовательно, и идентификации типа колебаний в резонаторе заключается в использовании волномеров с малым Q.

В миллиметровом диапазоне для измерения частоты могут служить широкополосные интерферометры, аналогичные оптическим. Это интерферометры Фабри и Перо (Калшоу [872]) и Майкельсона (Кахан [234], Калшоу [286], Лендвел [411], Пиппард [430]). Упомянутые интерферометры в общих чертах сходны со своими оптическими прототипами, хотя в некоторых из них для расщепления луча вместо полупрозрачного зеркала применяется двойной тройник. Эти интерферометры можно усовершенствовать и добиться довольно хорошей точности измерений, однако уже в самом простом варианте с помощью этих интерферометров различают гармоники генератора или разные типы колебаний волномера. Для грубых измерений частоты можно использовать дифракционную решетку (отражающую или пропускающую).

В случае генератора гармоник часто наиболее удобно измерять основную длину волны с помощью волномера, присоединенного к клистрону. Номер гармоники можно найти посредством описанных выше грубых частотных измерений. Для определения частоты можно воспользоваться, как уже упоминалось, последовательными вращательными линиями простой молекулы. Для идентификации гармоник также применяется метод гетеродинирования (Гильям, Джонсон и Горди [486]). Используются два генератора гармоник, каждый из которых питается отдельным клистроном; частота одного из этих клистронов меняется синхронно с разверткой осциллографа. Разностные частоты, получающиеся между неодинаковыми гармониками клистрона, проходят через резонансный усилитель промежуточной частоты и подаются на осциллограф. Различные гармоники появляются в разных точках экрана осциллографа, ибо разностная частота между парами гармоник пропорциональна номеру гармоники.

Для точных измерений неизвестную частоту можно сравнивать с гармониками кварцевого генератора (см. гл. 17). Сравнение производится на основной частоте клистрона, на которой для получения биений со стандартной частотой мощности более чем достаточно.

§ 9. АБСОРБЦИОННЫЕ СПЕКТРОСКОПЫ ДЛЯ МИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА

Ввиду трудности создания удовлетворительных генераторов и детекторов очень удобно, что линии поглощения в миллиметровом диапазоне имеют тенденцию становиться более интенсивными по сравнению с линиями на более низких частотах. Это происходит отчасти вследствие того, что числитель в равенстве (13.19) возрастает пропорционально квадрату частоты, а отчасти потому, что более высокочастотные переходы обычно соответствуют состояниям с более высокими вращательными квантовыми числами J, разность населенностей которых при обычных температурах больше. Для линейной молекулы интенсивность пропорциональна J^3 или ν^3.

Иногда интенсивности линий настолько велики, что поглощение можно наблюдать непосредственно, без модуляции. Поглощающая ячейка в несколько дециметров может быть уже достаточно длинной. Однако в этом диапазоне длин волн осуществить молекулярную электрическую модуляцию труднее, чем на более низких частотах, так как штарковское расщепление пропорционально $1/J^3$. Кроме того, ячейки, приспособленные для молекулярной электрической модуляции, часто обладают значительным затуханием на миллиметровых волнах. Обычно в тех случаях, когда нельзя осуществить молекулярную электрическую модуляцию, применяется частотная модуляция источника («двойная модуляция», гл. 15, § 2).

Во всех других отношениях спектроскоп на миллиметровых волнах аналогичен спектроскопу для более длинных волн, так что анализ, проведенный в гл. 15, справедлив и в этом случае.

Глава 17

КОНТРОЛЬ И ИЗМЕРЕНИЕ ЧАСТОТЫ

Многие линии, наблюдаемые в радиоспектроскопии, настолько узки, что при измерении их частоты достигается чрезвычайно высокая точность. Так, если ширина линии равна 100 *кгц*, то ее центр без особого труда может быть определен с точностью до $^1/_{10}$ ширины, т. е. с точностью до 10 *кгц*, а во многих случаях и еще точнее. Если линия лежит вблизи 25 000 *мгц*, то точность измерения в 10 *кгц* соответствует относительной точности, равной $^1/_{2\,500\,000}$. Точность такого порядка чрезвычайно редко встречается в физических измерениях и требует применения очень точных стандартов частоты. Действительно, наиболее усовершенствованная аппаратура позволяет определить положение центра линии поглощения по крайней мере с такой же точностью, что и в самих имевшихся до сих пор стандартах частоты и времени. Поэтому сверхвысокочастотные спектральные линии поглощения могут служить стандартом частоты и позволят осуществить «атомные часы».

В настоящей главе обсуждаются методы измерения частот спектральных линий сверхвысокочастотного диапазона, а также обратная задача — применение линий поглощения для контроля электронных генераторов и часов.

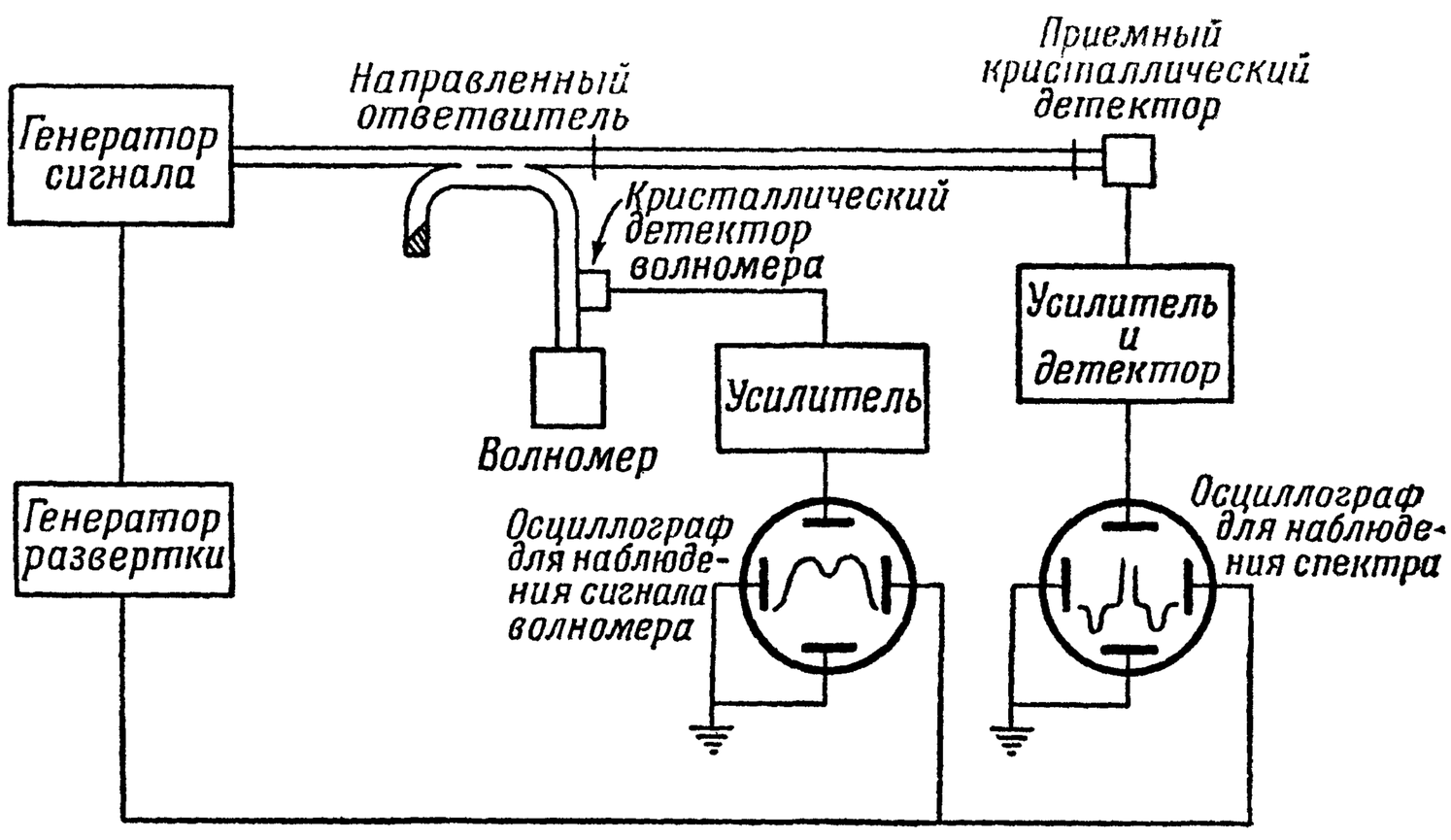
§ 1. ВОЛНОМЕРЫ

Объемные волномеры очень удобны для грубых измерений частоты, например при нахождении новых линий (см. гл. 14). Волномер для длин волн порядка 1,25 *см*, изображенный на фиг. 87, имеет в ненагруженном состоянии добротность Q от 8000 до 10 000, которая уменьшается до 5000 при соединении волномера с внешней нагрузкой. С помощью этого прибора частота генератора может быть измерена с точностью до 1 *мгц*, или $^1/_{25\,000}$. Однако даже такая точность, которая требует для своего осуществления очень хорошей конструкции волномера, значительно хуже точности, определяемой чрезвычайно малой шириной спектральной линии. Поэтому для точных измерений частоты требуются более совершенные измерительные устройства, например стандарт частоты, контролируемый кварцевым генератором.

Обычно кварцевый стандарт частоты предназначается для получения ряда гармоник, разделенных интервалом порядка 30 *мгц*. Чтобы отдельные гармоники можно было отличить друг от друга, используется объемный волномер, точность которого должна быть около 10 *мгц*. Такая точность (около $^1/_{3000}$) получается при обычной механической обработке деталей волномера и не требует специальной компенсации температурных или атмосферных флуктуаций. Вышеизложенное дает представление о применении волномеров в радиоспектроскопии.

Для включения волномера в радиоспектроскоп удобна схема, подобная изображенной на фиг. 123. Вершина резонансной кривой волномера располагается в центре экрана осциллографа, на котором наблюдается изменение сигнала клистрона при качании его частоты. Для измерения частоты линии поглощения, изменяя частоту клистрона, помещают изображение линии в центре экрана второго осциллографа, развертка которого также синхронизована напряжением, качающим частоту клистрона. Хотя использование

второго осциллографа очень удобно, так как позволяет одновременно наблюдать изображение сигнала от волномера и линию поглощения, можно обойтись и без него. В последнем случае сигналы от линии поглощения и волномера подаются на один и тот же осциллограф. Наблюдаемый сигнал представляет собой сумму двух сигналов — узкой резонансной линии и широкого сигнала от волномера, которые могут быть совмещены. Возможно, что наиболее удобным в данном случае оказался бы двухлучевой осциллограф. Чтобы получить с помощью только волномера точность, заметно лучшую



Ф и г. 123. Блок-схема сверхвысокочастотного спектроскопа с волномером.

$^1/_{3000}$, необходима такая конструкция волномера, в которой смещение поршня могло бы измеряться с точностью до одной тысячной миллиметра или даже большей. Необходима также компенсация или коррекция температурных флуктуаций (Монтгомери [241], т. 1, стр. 384—392; Хастен, Лайонс [309]). Для волномера, изготовленного целиком из одного материала, температурный коэффициент частоты примерно равен коэффициенту линейного расширения металла, для латуни, например, $2 \cdot 10^{-5}$ на 1°С.

Волномер непосредственно измеряет длину волны, и для определения частоты необходимо знание диэлектрической постоянной или коэффициента преломления воздуха. Эти величины изменяются с температурой и влажностью. Коэффициент преломления воздуха в лабораторных условиях дается эмпирическим выражением (Эссен и Фрум [482], Бернбаум и Четтерджи [722])

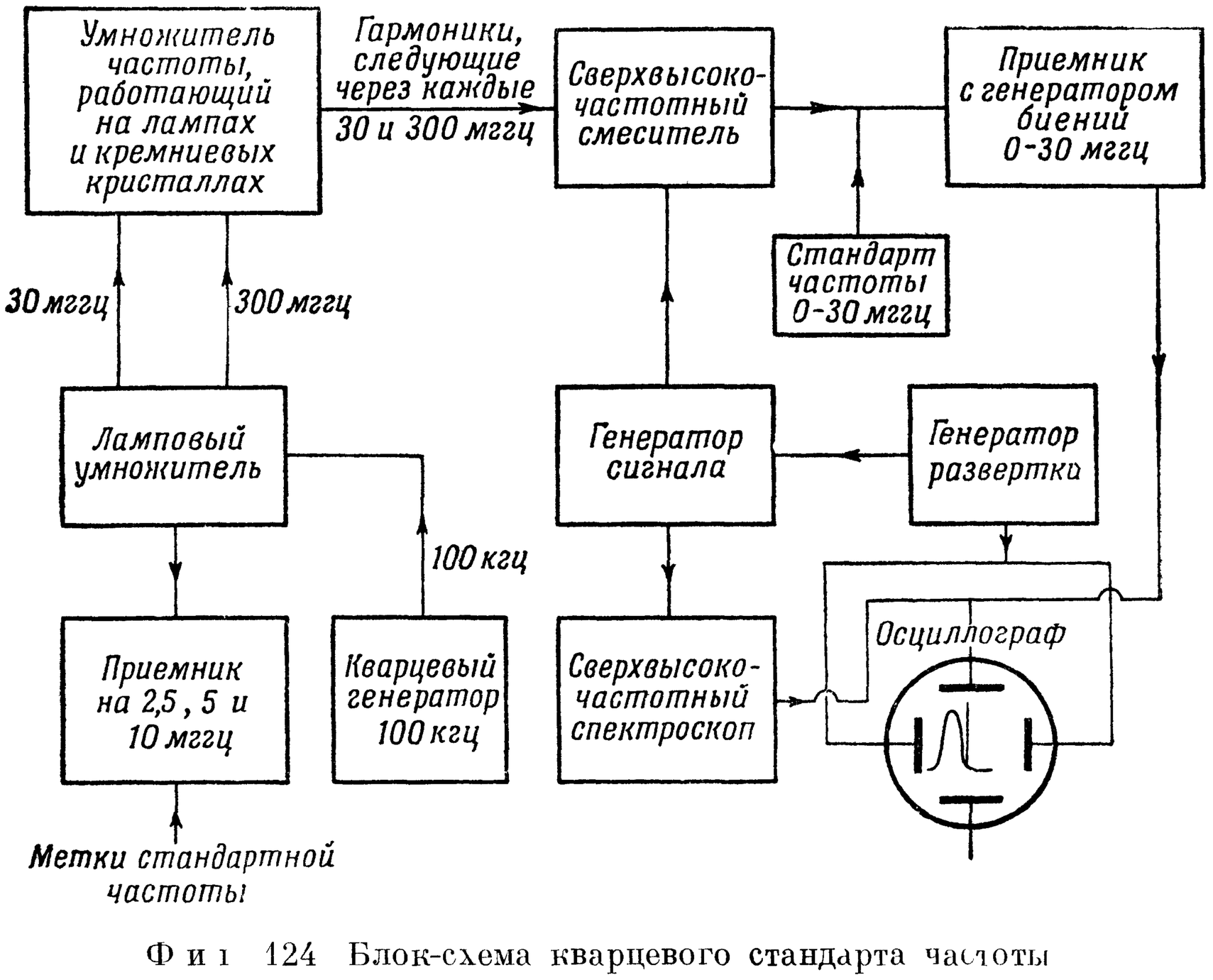
$$(N_{t,\,p} - 1) \cdot 10^6 = \frac{103{,}49}{T} p_1 + \frac{177{,}4}{T} p_2 + \frac{96{,}0}{T}\left(1 + \frac{5208}{T}\right) p_3, \qquad (17.1)$$

где p_1, p_2, p_3 — парциальные давления сухого воздуха, двуокиси углерода и водяных паров в миллиметрах ртутного столба, а $T = 273 + t$ — абсолютная температура, причем t выражается в градусах Цельсия. Из соотношения (17.1) следует, что изменения температуры и влажности могут дать сдвиг частоты на 0,02%.

Если в волноводной системе, к которой присоединен волномер, имеется стоячая волна, то последняя может привести к появлению дополнительной ошибки при измерении частоты. Стоячая волна соответствует наличию реактивного сопротивления, так что минимум полного реактивного сопротивления всей системы будет наблюдаться на частоте, слегка отличающейся от резонансной частоты самого волномера. Это приводит к ошибке порядка 0,02%. Хотя все эти ошибки могут быть уменьшены, однако даже лучшие образцы волномеров сами по себе не могут обеспечить точное измерение частот линий поглощения сверхвысокочастотного диапазона.

§ 2. КВАРЦЕВЫЕ СТАНДАРТЫ ЧАСТОТЫ

Как было уже отмечено, при точном измерении частот спектральной линии частота линии сравнивается с гармониками высококачественного генератора, контролируемого кварцем. Частота самого кварца в свою очередь сравнивается со стандартной частотой, передаваемой по радио, например с частотой станции WWV в Вашингтоне[1]). И, наконец, эта передаваемая стандартная частота контролируется при помощи астрономических наблюдений.



Фиг 124 Блок-схема кварцевого стандарта частоты

На фиг. 124 приведена блок-схема обычного стандарта частоты. Ряд последовательных умножителей создает в сверхвысокочастотном диапазоне гармоники, частоты которых кратны 30 *мггц*. Эти гармоники при помощи кремниевого или германиевого кристалла смешиваются с выходным сигналом клистрона; частота получающихся при этом биений лежит между 0 и 30 *мггц*. Эти биения наблюдаются на выходе радиоприемника только в том случае, если их частота совпадает с частотой, на которую настроен приемник. Если частота клистрона изменяется в пределах нескольких мегагерц, то в тот момент, когда частота биений равняется частоте настройки приемника, на выходе последнего будет появляться короткий импульс. Этот импульс подается на тот же осциллограф или самописец, что и найденная линия поглощения, и, перестраивая приемник, можно добиться совпадения импульса с центром линии. Затем частота настройки приемника определяется по градуированной шкале или измеряется с помощью низкочастотного (от 0 до 30 *мггц*) генератора стандартных сигналов. Последний может обладать не слишком высокой точностью, так как с его помощью измеряют только разность между гармоникой 30 *мггц* и частотой линии, что составляет лишь малую часть от значения всей измеряемой частоты.

Биения будут наблюдаться при настройке клистрона на частоту, лежащую как выше, так и ниже частоты гармоники кварца. Для устранения

---

[1]) В СССР соответствующая эталонная станция работает на частоте 200 *кгц* — *Прим ред*

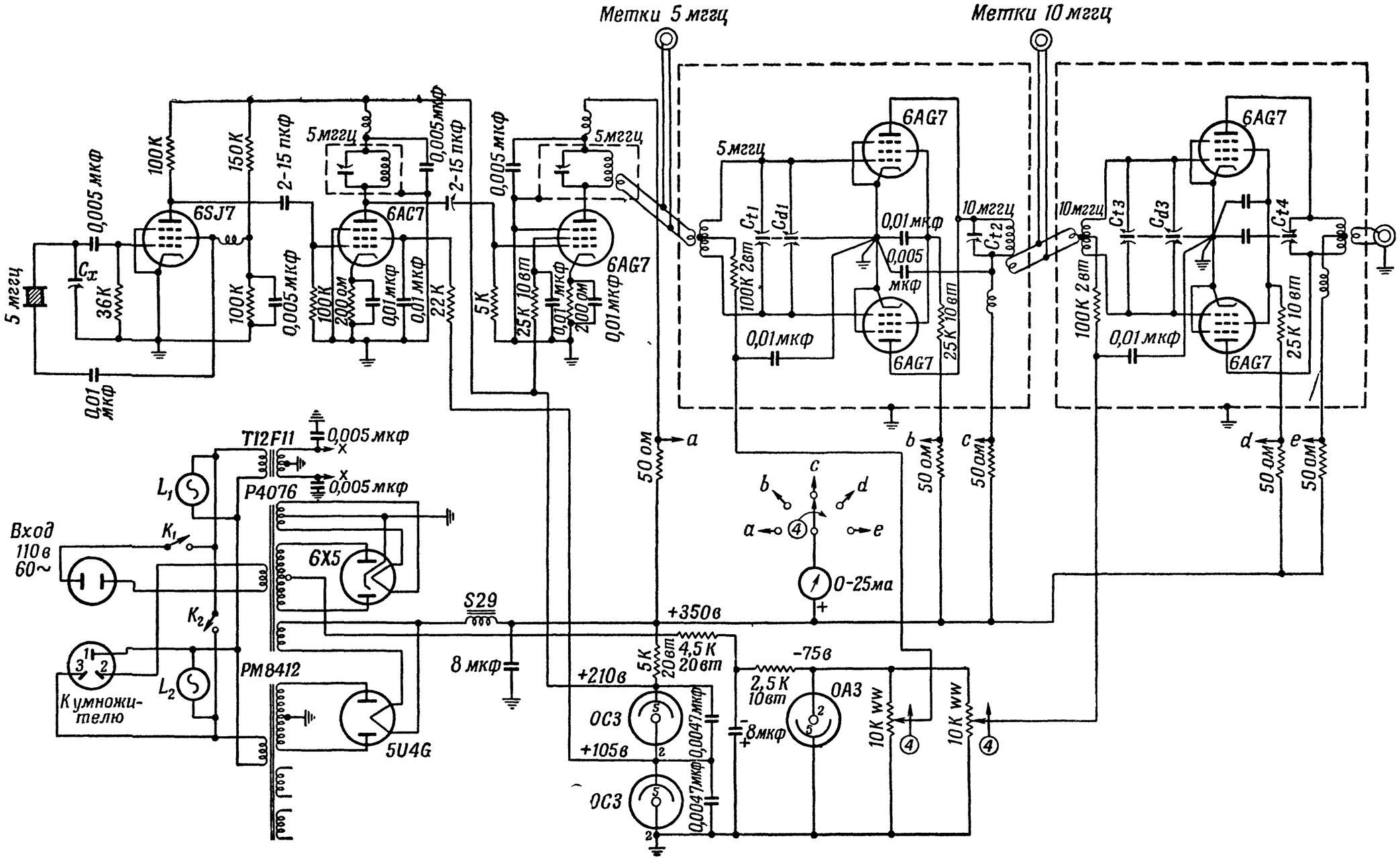
этой неопределенности необходимо слегка изменить частоту приемника в определенном направлении и определить направление, в котором сдвинулась метка частоты. Случайно может оказаться, что частота линии настолько близка к частоте одной из гармоник 30 *мггц*, что частота биений ниже наименьшей частоты приемника. В этом случае необходимо использовать биения с соседней гармоникой, причем частота этих биений уже будет больше 30 *мггц*.

При настройке на линию поглощения необходимо помнить, что сигнал поглощения и импульсы от метки частоты имеют совершенно различную форму и проходят через разные усилители, имеющие неодинаковые параметры. Оба сигнала испытывают при усилении задержки во времени, причем эти задержки неодинаковы по величине для каждого сигнала. Поэтому, если проводится точное измерение частоты линии поглощения, то необходимо провести измерение при изменении частоты клистрона в одном направлении, а затем еще раз при изменении его частоты в обратном направлении (Колс [474]). Среднее из этих двух измерений и даст истинную частоту линии поглощения. Ошибка может быть также уменьшена, если время полного изменения частоты клистрона велико по сравнению с постоянной времени усилителей и схем, образующих импульс от метки частоты.

Кристаллический пьезокварц, контролирующий точный стандарт, должен иметь срез *CT*, обладающий малым температурным коэффициентом частоты; для очень большой точности необходимо поддерживать температуру постоянной. Так как частота, генерируемая кварцевым генератором, в какой-то степени зависит от параметров лампы и других элементов схемы, то необходимо использовать такую схему, при которой влияние этих параметров будет минимальным. В обычных схемах стандартов частоты пьезокварц помещается в одно из плеч моста, включенного в цепь обратной связи генератора (Михэм [95], Пост и Пит [669]). В это же плечо моста включается небольшое регулируемое реактивное сопротивление, с помощью которого частота может точно настраиваться на частоту первичного стандарта, как, например, на частоту станции WWV. Так как условия приема станции WWV не всегда хорошие и принимаемый сигнал временами испытывает фединги и дрожания частоты (Шолл [552]), то необходимо, чтобы генератор был достаточно стабилен, с тем чтобы проверка его частоты производилась не очень часто. Поэтому генератор предохраняется от изменений нагрузки с помощью одного, а иногда и нескольких последовательных катодных повторителей. Эта предосторожность особенно необходима, если кварцевый генератор используется как обычный лабораторный стандарт и к его выходу присоединяются различные экспериментальные схемы.

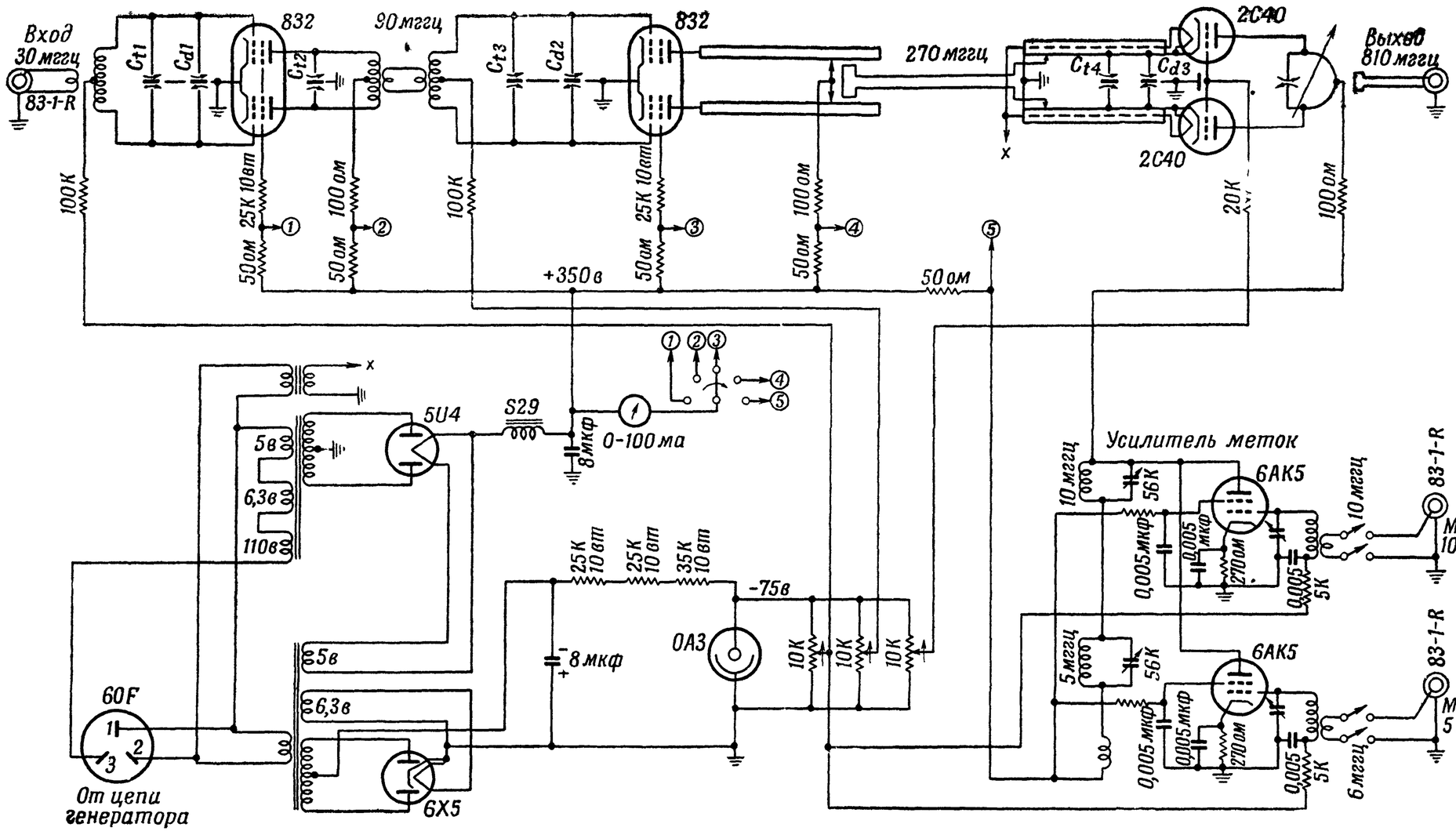
Недавно были изготовлены круглые полированные кварцевые пластины очень большой стабильности. Они могут непосредственно использоваться в генераторах диапазона 5—10 *мггц*, что позволяет избавиться от нескольких каскадов умножения. Добротность Q этих кварцевых пластин настолько высока (несколько миллионов), что возможно их применение в очень простых генераторных схемах, подобных схеме, изображенной на фиг. 125 (Уорнер [830, 982]).

Умножители частоты в первых каскадах сверхвысокочастотного стандарта не отличаются существенно от умножителей, употребляемых в радиопередатчиках (см. Терман [135], стр. 458—462, Монтгомери [241], т. 1, стр. 365). Гармоники образуются в нелинейном усилителе, выход которого настроен на желательную гармонику. Обычно генератор гармоник представляет собой усилитель класса C со смещением, равным или несколько бо́льшим напряжения запирания, так что анодный ток протекает только при пиках сеточного напряжения и поэтому богат гармониками. Для лучшей стабильности сеточный ток не должен протекать в течение всего цикла. Однотактный усилитель дает только четные гармоники, а двухтактный — только нечетные. Одна из типичных схема приведена на фиг. 126.



Ф и г. 125. Схема первых каскадов умножения стандарта частоты (Хедрик [899]).

Использованы следующие обозначения: c_{d1}—балансный конденсатор 5 *мгц*; d_{t1}—конденсатор настройки 5 *мгц*; c_{t_2}—конденсатор настройки цепи анода 10 *мгц*; c_{l_2}, c_{t3}—конденсаторы настройки в цепи сетки 10 *мгц*; c_{t4}—конденсатор настройки цепи анода 30 *мгц*; c_x—подстроечный конденсатор кварца; K_1—выключатель накала; K_2—выключатель высокого напряжения; L_1—белая индикаторная лампочка; L_2—красная индикаторная лампочка. Питание всех накалов и термостата кварца берется от общего трансформатора (показано стрелками с крестиками). Высокочастотные дроссели имеют индуктивность 2,5 *мгн*.



Ф и г. 126. Схема последних каскадов умножения стандарта частоты (Хедрик [899]).

Использованы следующие обозначения: c_{t1}—конденсатор настройки в цепи сетки 30 *мгц*, c_{t2}—конденсатор настройки цепи анода 90 *мггц*; c_{t3}—конденсатор настройки в цепи сетки 90 *мгц*; c_{t4}—конденсатор настройки в цепи сетки 270 *мгц*, c_{d1}—балансный конденсатор 30 *мгц*, c_{d2}—балансный конденсатор 90 *мгц*, c_{d3}—балансный конденсатор 270 *мгц*. В переходной фишке от цепи генератора, *1*—общее напряжение; *2*—напряжение накала; *3*—высоковольтное напряжение.

Для получения частоты в сверхвысокочастотном диапазоне необходим большой коэффициент умножения, особенно если начинать умножение с генератора диапазона 100 *кгц*. Поэтому следует избегать попадания нежелательных частот в первые каскады умножения, ибо это может привести к богатому спектру в сверхвысокочастотном диапазоне, вследствие чего будет трудно найти желательную гармонику. Генераторы гармоник, являясь нелинейными усилителями, будут смешивать также и нежелательные частоты, такие, как, например, частоту 60 *гц* от выпрямителей. Это приведет к появлению боковых частот, каждая из которых будет иметь свои собственные обертоны. В выпрямителях необходима очень хорошая фильтрация, которая может быть лучше всего обеспечена применением схем стабилизаторов с последовательными лампами. Если следующие друг за другом каскады умножения связаны слишком сильно, то их полоса пропускания расширяется, что приводит к пропусканию нежелательных гармоник. Для предотвращения этого используются слабо связанные контуры с последовательной настройкой, помещенные между каскадами умножения.

Во многих сверхвысокочастотных стандартах частоты вплоть до частот в несколько сот мегагерц применяются обычные лампы и кремниевый кристаллический генератор гармоник. Например, в одной из таких схем последним ламповым каскадом являлся двухтактный утроитель частот от 270 до 810 *мггц* на лампах 2С40. В других схемах перед последним кристаллическим генератором гармоник стоят специальные умножительные клистроны, работающие в диапазоне до 3000 *мггц* и выше. Такие клистроны производят умножение частоты вплоть до двенадцатикратного и дают значительно бóльшую мощность, чем можно получить на соответствующей гармонике от кристаллического генератора гармоник. Чтобы получить метки, расположенные более часто, чем гармоники последнего умножителя, следует в оконечный каскад или ранее ввести дополнительные частоты 270, 30 или 10 *мггц*.

Кристаллический генератор гармоник в принципе подобен генератору, применяемому для получения миллиметровых волн (см. гл. 16, § 6). Однако в рассматриваемом случае вход со стороны низкой частоты осуществляется обычно с помощью коаксиального перехода, а не волновода.

Некоторые генераторы стандартной частоты генерируют не ряд фиксированных частот, а переменную частоту, которую можно настроить на частоту линии значительно точнее, чем подобрать одну из фиксированных частот. Для получения с необходимой точностью известной переменной частоты выход кварцевого генератора с фиксированной частотой или одна из его гармоник смешивается с частотой низкочастотного генератора, перекрывающего небольшой диапазон частот. При этом суммарная частота, выделенная фильтром, будет известна с той же самой абсолютной точностью, что и точность генератора переменной частоты, но со значительно большей относительной точностью (Монтгомери [241]).

Существует много различных вариантов схем, применяемых для измерения частоты. Однако схемы, описанные выше, представляются в настоящее время наиболее удобными и широко используются.

§ 3. ИЗМЕРЕНИЕ РАЗНОСТЕЙ ЧАСТОТ

Иногда необходимо произвести измерение не самой частоты, а только разности частот, как, например, при исследовании сверхтонкой структуры сверхвысокочастотных линий поглощения. Разность частот может быть определена, если с помощью стандарта частоты измерить частоты обеих компонент. Однако использование стандарта перестает быть необходимым при прямом измерении разности частот. Непосредственное измерение раз-

ности частот может быть осуществлено с помощью частотной модуляции клистрона переменным напряжением на отражателе, причем частота этого напряжения должна лежать в диапазоне измеряемой разности частот. В этом случае клистрон будет генерировать как основную частоту, так и боковые частоты, отнесенные от основной на частоту модуляции. При измерениях клистрон настраивается на частоту одной из компонент сверхтонкой структуры, а боковая частота регулируется до совпадения с другой компонентой. При этом частота переменного напряжения, подаваемого на отражатель, будет равна разности частот между компонентами сверхтонкой структуры, а так как эта разность обычно имеет величину порядка нескольких мегагерц, то она легко может быть измерена с точностью, сравнимой с шириной линии (Дейли, Кил, Стренберг, Ван-Флек и Вильсон [162], Симонс и Горди [339]). Этот метод применим только в том случае, если сверхтонкая структура очень проста и нет наложения многих компонент. Заметим, что расстояние в мегагерцах между ложными линиями равно частоте модуляции даже при работе на высших гармониках частоты клистрона.

Другой значительно более сложной системой, которая, однако, более употребительна, является система со сверхвысокочастотным генератором, стабилизованным на какой-то фиксированной частоте вблизи линий, которые необходимо исследовать. Выход этого генератора смешивается с выходом низкочастотного генератора с целью получения меток частоты с точно известными интервалами, хотя абсолютная частота самих меток и не известна. Методы стабилизации сверхвысокочастотных генераторов рассмотрены в следующем параграфе.

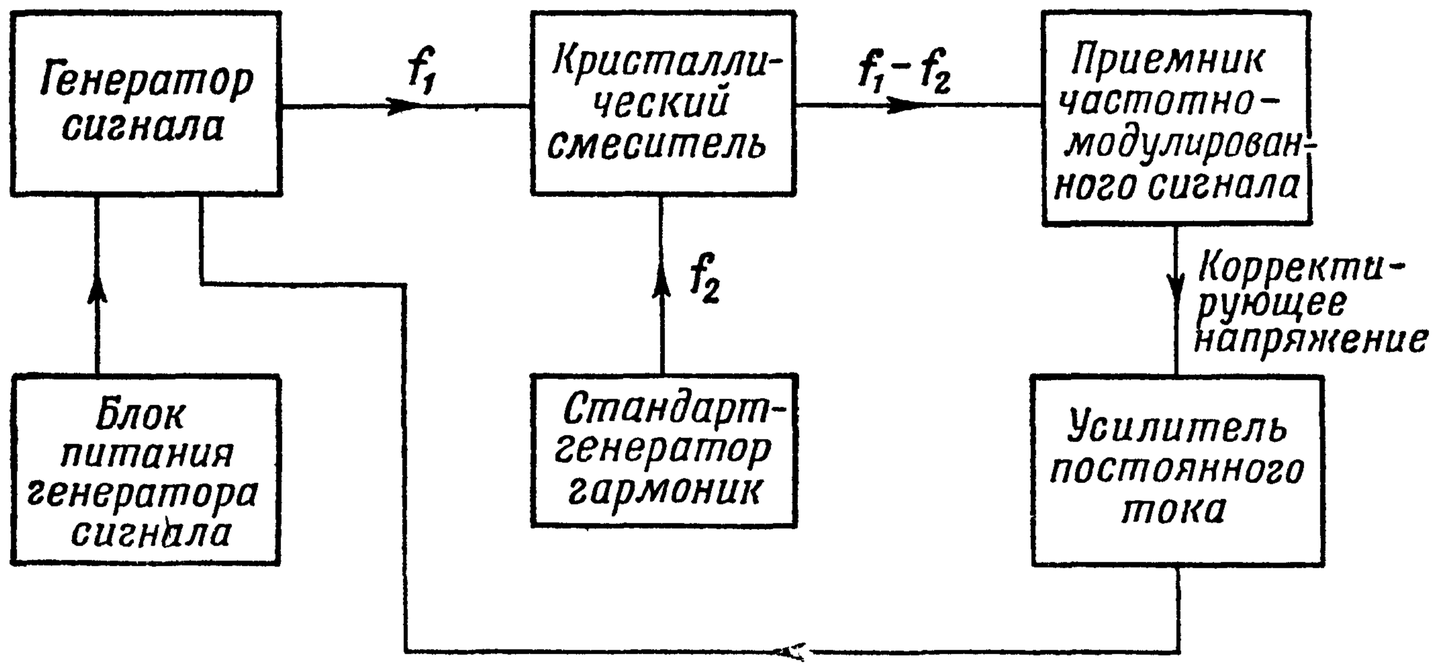
§ 4. СТАБИЛИЗАЦИЯ ЧАСТОТЫ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ

Частота сверхвысокочастотного генератора может быть стабилизована частотой внешнего стандарта. Так как этот стандарт может быть сравнительно независим от термических, электрических и механических воздействий, к которым так чувствителен клистрон, то можно достичь заметного улучшения стабильности последнего. Стандартами частоты для стабилизации могут быть объемные резонаторы, сверхвысокочастотные спектральные линии и гармоники кварцевых генераторов.

Стабилизация с помощью внешнего генератора может быть осуществлена при помощи смешения выходных сигналов обоих генераторов и подачи разностной частоты на вход обычного приемника с частотной модуляцией. На выходе дискриминатора приемника получается напряжение, которое равно нулю, если разность частот обоих сверхвысокочастотных генераторов совпадает с частотой настройки приемника, и которое имеет разные знаки по обе стороны этой нулевой точки. Напряжение с выхода дискриминатора через усилитель постоянного тока подается на отражатель клистрона или на его настраивающий электрод с таким знаком, чтобы противодействовать изменению частоты, вызвавшему это напряжение (фиг. 127). При этом сверхвысокочастотный генератор будет следовать в диапазоне нескольких мегагерц за настройкой приемника с частотной модуляцией. Величина этого диапазона зависит от величины интервала электронной настройки клистрона и от паразитных случайных сигналов, принятых приемником. В радиоспектроскопии обычно используется именно такой тип стабилизации.

Часто сверхвысокочастотным генератором является отражательный клистрон, в котором электрод, регулирующий частоту (отражатель), имеет большой отрицательный потенциал относительно земли. В этом случае усиленный сигнал от дискриминатора удобно подавать через регулирующую

магнитную лампу, как, например, 2В23 (Дейхоф [603]). Сигнал от усилителя постоянного тока регулирует ток через катушку магнита, что изменяет



Фиг. 127 Блок-схема стабилизации сверхвысокочастотного генератора с помощью внешнего стандарта частоты

в свою очередь ток через сопротивление, включенное последовательно с отражателем клистрона. Таким образом, напряжение на отражателе регулируется без непосредственного соединения между высоковольтным электродом и усилителем постоянного тока.

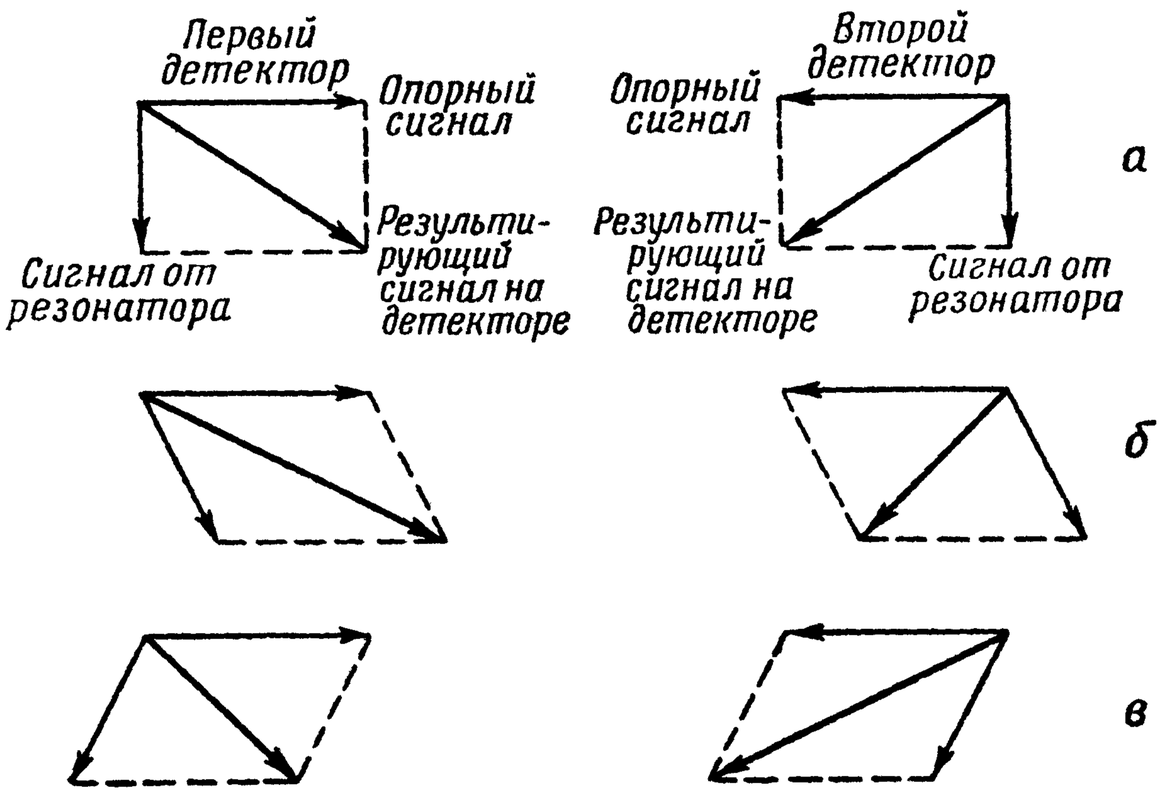
§ 5. КОНТРОЛЬ ЧАСТОТЫ С ПОМОЩЬЮ ОБЪЕМНОГО РЕЗОНАТОРА

Объемные резонаторы имеют большую добротность Q и хорошую стабильность, поэтому они могут быть использованы для контроля частоты сверхвысокочастотных генераторов. Некоторое улучшение стабильности клистрона может быть иногда получено даже таким простым способом, как применение стабилизующего напряжения, полученного с помощью объемного волномера. Если частота генератора лежит на одной из сторон узкой резонансной кривой волномера, то сдвиг частоты генерации в сторону максимума резонансной кривой увеличивает напряжение на кристаллическом детекторе, в то время как сдвиг частоты в противоположном направлении уменьшает это напряжение. Через усилитель постоянного тока полученный сигнал подается на регулирующий электрод генератора. Недостатком этого метода является его чувствительность к изменениям амплитуды генерации, что может произойти при изменении нагрузки. Иногда также может возникнуть неудобство, связанное с тем, что частота, на которой должен быть стабилизован генератор, не является резонансной частотой объемного резонатора.

Упомянутые недостатки могут быть устранены применением сврхвысокочастотного дискриминатора, аналогичного дискриминатору с сосредоточенными постоянными, который используется на низких частотах. Такой дискриминатор имеет два детектора, включенных в схему так, что при резонансе их выходные напряжения компенсируют друг друга. Изменение амплитуды генерации действует одинаково на оба выхода и поэтому не смещает частоту. С одной стороны от резонанса первый кристаллический детектор дает большее напряжение, чем второй, а по другую сторону от резонанса положение оказывается обратным.

Такая работа схемы может быть достигнута при суперпозиции волны, отраженной от резонатора, и волн, которые при резонансе соответственно опережают или отстают от первой волны по фазе на 90° (фиг. 128). Если частота клистрона сдвигается от резонансной в одну из сторон, то фаза отраженной волны тоже быстро изменяется в направлении, зависящем от знака

изменения этой частоты. Одновременно с этим изменяется результирующая амплитуда напряжения на кристаллических детекторах, и разность между этими выпрямленными напряжениями определяет знак и величину отклонения от резонанса.



Фиг. 128. Фазовые и амплитудные соотношения в сверхвысокочастотном дискриминаторе.

а—на резонансной частоте; *б*—выше резонансной частоты, *в*—ниже резонансной частоты.

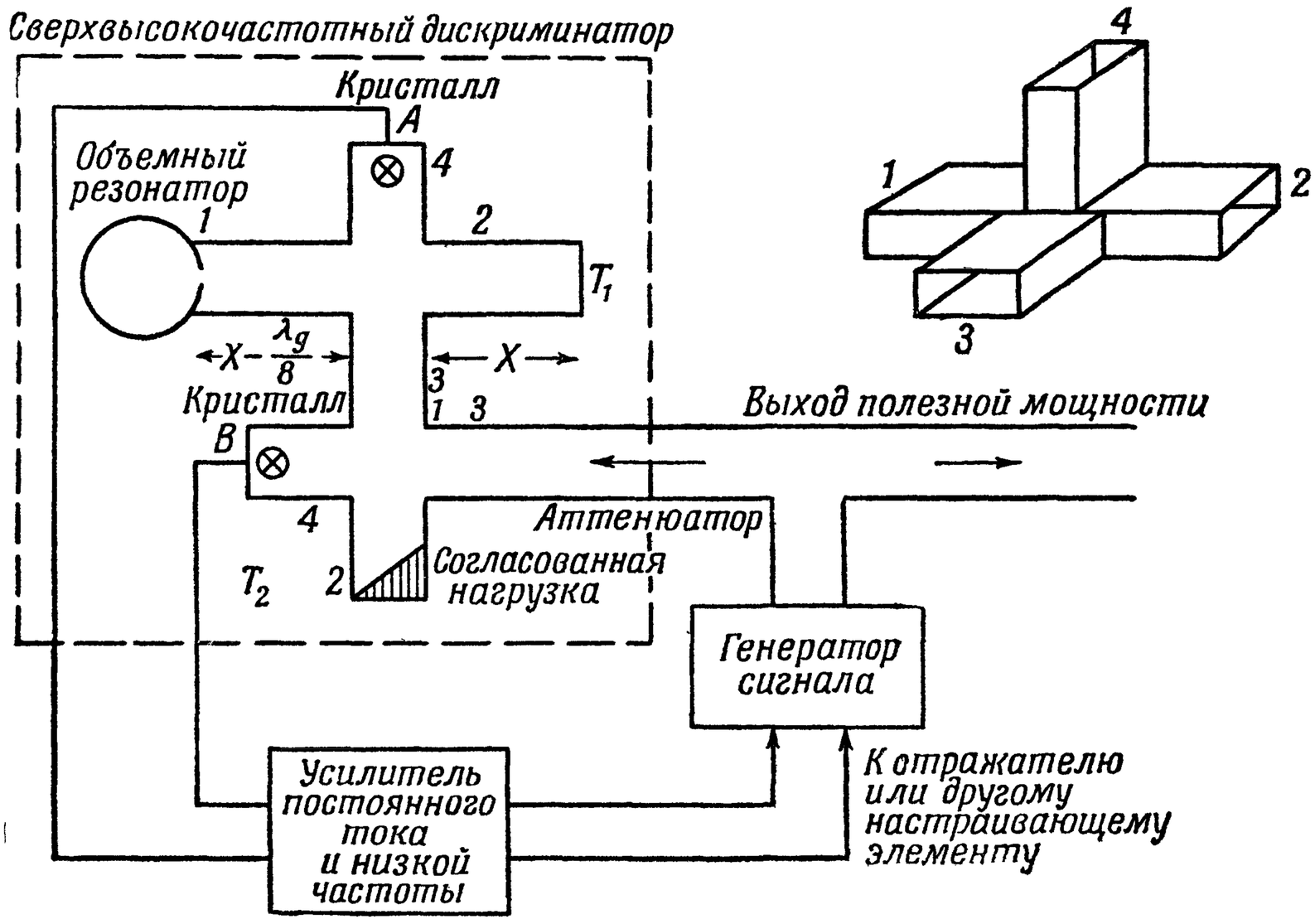
Сверхвысокочастотный дискриминатор этого типа как часть схемы стабилизации частоты показан на фиг. 129 (Паунд [247], Монтгомери [241], стр. 58). Объемный резонатор и короткозамыкающий поршень присоединяются к лежащим в одной плоскости противоположным плечам *1* и *2* двойного тройника (T_1 на фигуре). При этом расположение резонатора и замыкающего поршня таково, что их эффективные расстояния от средней плоскости тройника различаются вблизи резонансной частоты резонатора на $\lambda_g/8$. Таким образом, волны, отраженные от замыкающего поршня и резонатора, достигают средней плоскости тройника с разностью фаз 90°. Суммарная комбинация отраженных волн распространяется по плечу *3*, а разностная — по плечу *4*, так что на кристаллических детекторах *A* и *B* напряжение от волны, отраженной от волномера при резонансе, соответственно отстает или опережает другую волну по фазе на 90°. С обеих сторон от резонанса волна, отраженная от волномера, претерпевает быстрое изменение фазы, что вызывает описанный выше эффект дискриминации. Второй двойной тройник (T_2) направляет к кристаллу *B* только отраженный сигнал, пропуская сигнал, проходящий от клистрона к тройнику T_1. На кристалл *B* падает мощность, в 2 раза меньшая, чем на кристалл *A*, однако при помощи аттенюатора на входе усилительной схемы это различие может быть скомпенсировано.

В описанной схеме скорость изменения напряжения дискриминатора с частотой вблизи резонанса определяется равенством

$$\frac{dV}{d\nu} = DP_0 \frac{Q_0}{\nu_0} \frac{4\alpha}{(1+\alpha)^2}, \qquad (17.2)$$

где D — чувствительность детектора в вольтах на единицу падающей мощности; P_0 — мощность сверхвысокочастотных колебаний, поступающих на дискриминатор; Q_0 — добротность ненагруженного объемного резонатора; ν_0 — резонансная частота объемного резонатора; $\alpha = \delta_1/\delta_0$, причем δ_0 — декремент затухания ненагруженного резонатора, а δ_1 — изменение декремента при присоединении к резонатору согласованного волновода. Для получения оптимальной чувствительности значение α должно равняться 1.

Стабилизатор постоянного тока относительно прост и достаточно эффективен, но его применение ограничено шумами кристаллического детектора, которые на низких частотах всегда увеличиваются. Кроме того, усилители постоянного тока редко бывают полностью свободны от дрейфа рабочей точки. Тем не менее стабилизаторы подобного типа могут удерживать два клистрона трехсантиметрового диапазона на частотах, отличающихся друг от друга на несколько килогерц в течение нескольких часов.



Ф и г 129 Блок-схема стабилизатора Паунда.

Недостатки стабилизатора постоянного тока могут быть в значительной степени преодолены с помощью таких схем, у которых усиление сигнала происходит на высокой частоте (Паунд [247], Монтгомери [241], стр.58 — 78; Таллер, Галловей, Цаффарано [355]). В этом случае дискриминатор создает переменное напряжение, величина которого пропорциональна отклонению частоты генератора от частоты объемного резонатора, а фаза зависит от направления этого отклонения. Фазочувствительный детектор, подобный описанному в гл. 15, преобразует переменное напряжение в постоянное, величина и знак которого определяются отклонением частоты генератора от резонансной частоты объемного резонатора.

Напряжение ошибки, полученное от сверхвысокочастотного дискриминатора независимо от его типа, может быть подано на сервомеханизм, который подстраивает стабилизируемый генератор. При наличии быстрых флуктуаций частоты сервомеханизм не успевает срабатывать, но для нейтрализации медленных уходов частоты он очень эффективен (Райдаут [248]). Для стабилизации как быстрых изменений, так и медленного дрейфа частоты может быть использована комбинация сервомеханизма и электронной системы (Габриель [741]).

§ 6. СТАБИЛИЗАЦИЯ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Вместо объемного резонатора для стабилизации частоты клистрона можно использовать волноводную поглощающую ячейку, наполненную газом, обладающим на резонансной частоте острым пиком поглощения. Более того, так как положение центра линии поглощения почти не

зависит от температуры и давления (см. гл. 13), то она может служить абсолютным стандартом частоты. Генератор, стабилизированный спектральной линией, может затем при помощи цепочки делителей частоты использоваться для привода часов (Лайонс [520, 785]).

Если линия поглощения является первичным стандартом частоты или «атомными часами» (стандарт времени, зависящий от частоты какой-либо достаточно изолированной ядерной, атомной или молекулярной системы), то соответствующие схемы должны как можно точнее удерживать частоту генератора у центра линии поглощения. Так как отклонение частоты генератора от центра линии проявляется как изменение амплитуды волны, возникающее в результате ее прохождения через ячейку, наполненную газом, то минимально обнаруживаемое изменение частоты по порядку величины равно минимально обнаруживаемому поглощению. Например, в гл. 15 было показано, что минимально обнаруживаемое поглощение, определяемое наличием тепловых шумов, равно примерно 10^{-10} *см*$^{-1}$ (для полосы шума 30 *гц*). Так как линия аммиака 3,3 имеет максимальное поглощение примерно в 10^7 раз больше этой величины, то представляется возможным определить центр линии поглощения с точностью до $1/10^7$ от ее ширины. Так как эта ширина, ограниченная при низких давлениях эффектом Допплера, равна примерно 100 *кгц*, т. е. около $1/2 \cdot 10^5$ от частоты линии, то представляется очевидным, что линия аммиака может применяться для стабилизации частоты с точностью до $1/5 \cdot 10^{13}$ или даже лучшей, если полоса частот шума будет у́же. Хотя вышеприведенные рассуждения очень приближенны, все же оценка окончательной возможной стабильности хорошо совпадает с более точным рассмотрением, проведенным ниже (см. также работу Таунса [696]). Однако существующие атомные часы вследствие наличия гораздо менее принципиальных трудностей дают значительно меньшую точность.

Выше было показано, что минимально обнаруживаемое изменение коэффициента поглощения определяется выражением [см. (15.9)]

$$(\Delta\gamma)_{\text{мин.}} = 2e\,(\alpha_0 + \gamma)\left(\frac{2kT\Delta f}{P_0}\right)^{1/2}, \tag{17.3}$$

где γ — коэффициент поглощения газа в обратных сантиметрах, α_0 — коэффициент затухания в волноводе также в обратных сантиметрах, e — основание натуральных логарифмов, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, P_0 — мощность сверхвысокочастотных колебаний, падающих на детектор, Δf — полоса пропускания частот детектирующей системы. Предполагается, что длина волновода оптимальна, т. е. равна $l = 2/(\alpha_0 + \gamma)$, и что существуют только тепловые шумы.

Коэффициент поглощения для узкой линии может быть приближенно выражен в виде [см. (13.22)]

$$\gamma = \frac{\gamma_{\text{макс}}\ (\Delta\nu)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu)^2}, \tag{17.4}$$

где $\gamma_{\text{макс.}}$ — коэффициент поглощения в максимуме линии, ν — сверхвысокая частота, $\Delta\nu$ — полуширина линии на уровне половинной интенсивности, ν_0 — резонансная частота линии.

В некоторых из применяемых в настоящее время устройств для стабилизации частоты используется максимум пика поглощения. В этом случае γ изменяется на величину $\Delta\gamma$, если частота ν отличается от ν_0 на величину ε, равную

$$\varepsilon = \Delta\nu\left(\frac{\Delta\gamma}{2\gamma_{\text{макс.}}}\right)^{1/2}. \tag{17.5}$$

Заметно лучший результат может быть получен при работе на спаде линии поглощения, так как в этом случае малые изменения частоты соответствуют большим изменениям $\Delta\gamma$. Для расстояния от резонанса $\nu - \nu_0 = a\Delta\nu$ имеем

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = \frac{\Delta\gamma\,(a^2+1)^2}{2a\gamma_{\text{макс.}}}\,\frac{\Delta\nu}{\nu}\,. \tag{17.6}$$

Из равенства (17.3) вытекает, что наименьшее обнаруживаемое относительное изменение частоты равно

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = \frac{e\,(\alpha_0+\gamma)\,(a^2+1)^2}{a\gamma_{\text{макс.}}}\,\frac{\Delta\nu}{\nu}\left(\frac{2kT\Delta f}{P_0}\right)^{1/2}. \tag{17.7}$$

При $\gamma_{\text{макс.}} \ll \alpha_0$ наименьшее значение ε/ν, или наиболее крутая часть резонансной кривой получается при $a = \pm\,(1/3)^{1/2}$, что соответствует $\nu = \nu_0 \pm (1/3)^{1/2}\Delta\nu$. Наилучшие условия для работы с большими значениями $\gamma_{\text{макс.}}$ имеют место при частоте, несколько отличающейся от частоты резонанса. Для крайнего случая $\gamma \gg \alpha_0$ оптимальное значение a равно ± 1 и $(\alpha+\gamma)(a^2+1)^2/a\gamma_{\text{макс.}} = 2$. Этот случай может быть взят за основу, так как при работе с таким сильным поглотителем, как NH_3, условие $\gamma_{\text{макс.}} > \alpha_0$ выполняется. Таким образом, минимальное обнаруживаемое изменение частоты, согласно (17.7), становится равным

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = 2e\,\frac{\Delta\nu}{\nu}\left(\frac{2kT\Delta f}{P_0}\right)^{1/2}. \tag{17.8}$$

Из этого выражения следует, что ошибка при стабилизации частоты может быть уменьшена, если брать $\Delta\nu$ или T малыми, или ν или P_0 — большими. Однако T нельзя уменьшать беспредельно, ибо при этом давление газа упадет до слишком малой величины. Верхний предел для мощности P_0 обычно определяется эффектом насыщения. Ширина линии $\Delta\nu$ не может быть сделана у́же, чем это позволяет эффект Допплера, без уменьшения числа молекул, принимающих участие в поглощении, т. е. без уменьшения γ. Таким образом, единственным методом получения сколь угодно малой ошибки является уменьшение полосы частот Δf.

Если рассматривается определенная линия поглощения, то для нее можно определить величину оптимального потока мощности. Как было показано в гл. 13, подстановка в равенство (17.8) вместо $\Delta\nu$ величины, получающейся при наличии эффекта насыщения, дает

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = 2e\,\frac{\Delta\nu}{\nu}\left(1+\frac{8\pi^2\,|\,\mu\,|^2\,\nu I t}{3ch\,\Delta\nu}\right)^{1/2}\left(\frac{2kT\Delta f}{P_0}\right)^{1/2}, \tag{17.9}$$

где μ — матричный элемент дипольного момента перехода, c — скорость света, h — постоянная Планка, $t \approx 1/2\pi\Delta\nu$. Так как I — количество квантов энергии, проходящих в единицу времени через единицу площади поперечного сечения, пропорционально P_0, то это выражение близко к минимальному значению для больших P_0 и отличается от минимального значения только множителем $\sqrt{2}$, когда насыщение становится впервые заметным, т. е. когда

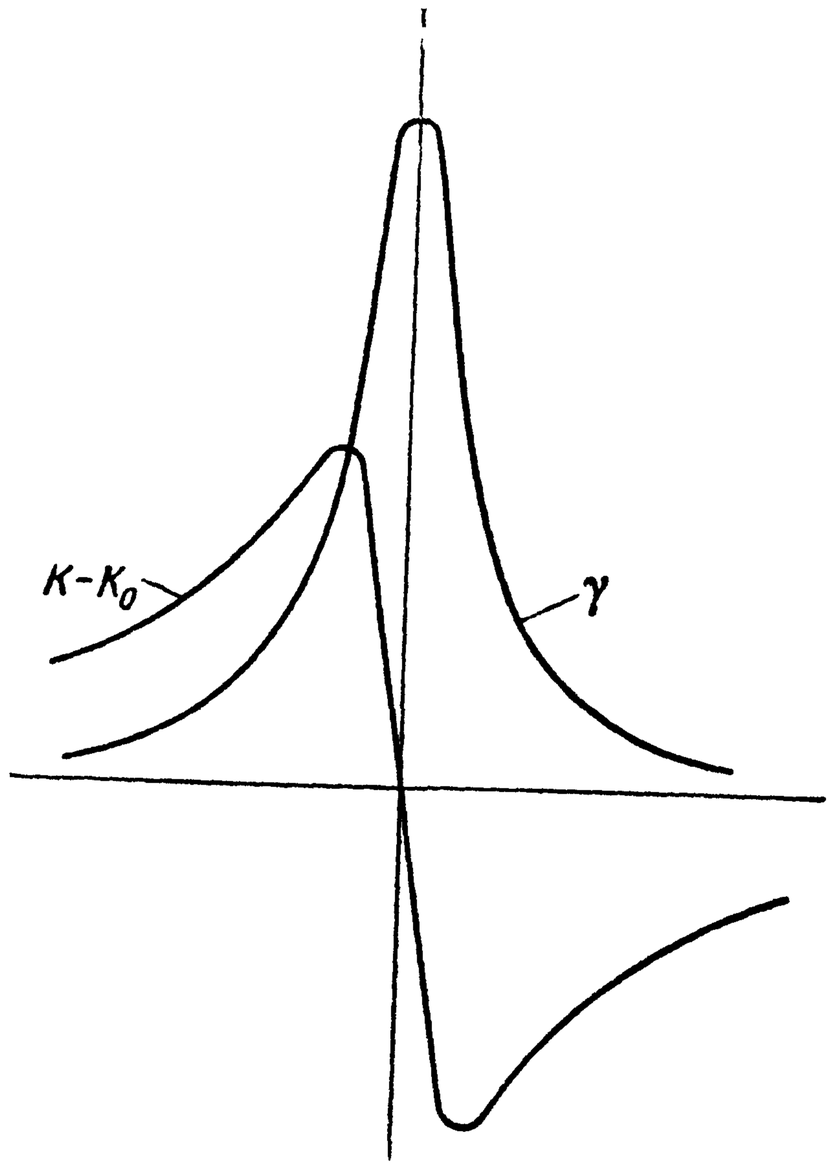
$$I \approx \frac{3ch\,(\Delta\nu)^2}{4\pi\,|\,\mu\,|^2\,\nu}\,. \tag{17.10}$$

Если поперечное сечение волновода равно A, то $P_0 = Ah\nu I$ и для мощности P_0, достаточно большой, чтобы вызвать насыщение, мы получим

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = \frac{8e\,|\,\mu\,|}{h}\left(\frac{\pi kT\Delta f}{3cA\nu^2}\right)^{1/2}. \tag{17.11}$$

Отметим, что это выражение не содержит ширины линии $\Delta\nu$. Преимущество, которое получается при уменьшении $\Delta\nu$, заключающееся в обострении формы линии, как раз компенсируется потерей чувствительности вследствие эффекта насыщения. Поэтому нет смысла стремиться получить линии настолько узкими, что их ширина определялась бы лишь эффектом Доп-

плера. С другой стороны, очень широкие линии также неудобны, так как максимальная допустимая мощность P_0 и мощность, требуемая для наилучшей работы детектора, близки к 1 *мвт*. Кроме того, применение узких линий желательно, поскольку при этом уменьшаются нежелательные эффекты, связанные с зависимостью коэффициента передачи всего канала от частоты. Однако, как вытекает из (17.11), до тех пор, пока мы учитываем только тепловые шумы, ширина линии несущественна. Так как насыщение большинства спектральных линий начинается при ширине порядка 1 *мгц* и при потоке мощности в несколько милливатт на 1 $см^2$, то необходимо выбирать такое давление, при котором ширина линии несколько меньше 1 *мгц*. Естественно, что плотность излучения или напряженность поля неодинакова в разных точках поперечного сечения волновода, а также и вдоль всего волновода вследствие поглощения. Однако, если принять «средние» условия насыщения на входном конце волновода, то для ε/ν получается достаточно хорошее приближение.



Фиг. 130. Поглощение и дисперсия вблизи спектральной линии.

Чтобы можно было пренебречь высшими типами волн, предположим, что сторона поперечного сечения волновода имеет порядок λ; при этом $A \approx (c/\nu)^2$ и

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = \frac{8e|\mu|}{hc}\left(\frac{\pi kT\Delta f}{3c}\right)^{1/2}. \qquad (17.12)$$

Для численных расчетов представляет особый интерес наиболее сильная линия аммиака — линия 3,3 на частоте 23 870 *мгц*. Принимая

$$T = 200^\circ\,\mathrm{K}, \quad \Delta f = 1\ гц \text{ и } \mu = 1{,}4\cdot 10^{-18}\ \mathrm{CGSE},$$

получаем следующее значение наибольшей точности, достижимой при наличии тепловых шумов:

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = 1{,}5\cdot 10^{-13}. \qquad (17.13)$$

Если стабилизация осуществляется по максимуму линии, а не по точке максимальной крутизны, то окончательная точность будет меньше более чем в 1000 раз (Лайонс [785]). В этом случае так же, как и при применении менее эффективного детектора или при наличии шумов, превышающих нормальные тепловые шумы, достижимая точность будет зависеть то ширины линии.

Применение явления дисперсии. До сих пор обсуждалась возможность применения для стабилизации атомных часов лишь резонансного поглощения (изменения амплитуды) сверхвысокочастотных колебаний в газе. Однако возможно аналогичное применение и дисперсии. Фиг. 130 иллюстрирует аномальную дисперсию, т. е. изменение диэлектрической постоянной вблизи пика поглощения. Вблизи линии поглощения диэлектрическая постоянная может быть представлена в виде [см. (13.15)]

$$K = K_0 + \frac{\lambda(\nu_0-\nu)}{\Delta\nu}\frac{\gamma}{2\pi} = K_0 + \frac{\lambda(\nu_0-\nu)\gamma_{\text{макс}}\Delta\nu}{(\nu-\nu_0)^2+(\Delta\nu)^2}, \qquad (17.14)$$

где K_0 - диэлектрическая постоянная вдали от частоты линии поглощения, λ — длина волны, а другие обозначения те же, что и в равенстве (17.4). Для газа при низком давлении K_0 можно считать равной 1, а K близкой к 1, так что коэффициент преломления n равняется

$$n = K^{1/2} = 1 + \frac{\lambda(\nu_0 - \nu)\gamma}{4\pi\Delta\nu}. \qquad (17.15)$$

Методом, описанным Таунсом [696], можно показать, что мощность сигнала, обусловленного дисперсией, максимальна при волноводе длиной

$$l = 2/(\alpha + \gamma_{\text{макс}})$$

и равна

$$\Delta P = P_0 \left(\frac{\gamma_{\text{макс}}\, e^{-1}}{\gamma_{\text{макс}} + \alpha} \frac{\varepsilon}{\Delta\nu} \right)^2. \qquad (17.16)$$

Здесь P_0 — мощность, поступающая в волновод. Если эта мощность равна мощности тепловых шумов $2kT\Delta f$, то относительная ошибка в частоте определяется выражением

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = \frac{(\alpha + \gamma_{\text{макс}})\, e}{\gamma_{\text{макс}}} \frac{\Delta\nu}{\nu} \left(\frac{2kT\Delta f}{P_0} \right)^{1/2}. \qquad (17.17)$$

Таким образом, при использовании дисперсии получается не только та же оптимальная длина волноводной ячейки, что и при использовании линии поглощения, но и почти та же относительная ошибка в определении частоты, что видно из сравнения равенств (17.7) и (17.17).

§ 7. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ГЕНЕРАТОР

Наиболее многообещающим атомным стандартом частоты является генератор на молекулярном пучке, изображенный на фиг. 106. Это устройство может действовать как сверхвысокочастотный усилитель или же генерировать частоту, которая определяется прежде всего молекулярным резонансом. Прибор имеет большие преимущества, так как позволяет получать сверхвысокочастотное излучение непосредственно от молекул, а не стабилизировать частоту электронного генератора по линиям молекулярного резонанса.

Рассмотрим усиление шумов с помощью молекулярного усилителя — объемного резонатора, содержащего диэлектрик с диэлектрической постоянной $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' = 1 + 4\pi\chi' + i(4\pi\chi'')$ и с потерями в стенках резонатора и на внешней нагрузке, определяемыми величиной $1/Q$. Здесь χ' — синфазная составляющая поляризации на единицу объема, а χ'' — компонента, сдвинутая на 90° по отношению к электрическому полю, вызывающему поляризацию. Величины χ' и χ'' зависят от свойств пучка молекул, и если происходит усиление, а не ослабление мощности, то χ'' должно быть положительно. Мощность генерации в объемном резонаторе в зависимости от частоты дается выражением (Гордон, Цайгер и Таунс [1040])

$$P\, d\nu = \frac{(4\pi\chi'' kT/Q)\, d\nu}{[(1/2Q) - 2\pi\chi'']^2 + [(\nu - \nu_c')/\nu_c']^2}, \qquad (17.18)$$

где ν_c' — резонансная частота резонатора, слегка измененная благодаря наличию газа и равная

$$\nu_c' = \nu_c (1 + 4\pi\chi')^{-1/2} \approx \nu_c (1 - 2\pi\chi'), \qquad (17.19)$$

так как $\chi' \ll 1$. Здесь ν_c — резонансная частота резонатора при отсутствии в нем газа. Как и в (15.12), мнимая часть выражения для диэлектрической постоянной или нефазная составляющая поляризации изменяет кажущийся фактор потерь резонатора $1/Q$.

Генерируемая мощность будет максимальна, как это следует из (17.18), при $\nu_c = \nu_c'$ и достигнет заметной величины только при условии, что $4\pi\chi'' \approx 1/Q$. Вблизи центра линии резонансного поглощения χ' приближенно равно

$$\chi' = \frac{\chi_0''(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu}, \tag{17.20}$$

где χ_0'' — значение χ'' на частоте резонансного поглощения ν_0, а $\Delta\nu$ — полуширина линии на уровне половины интенсивности. Следовательно, генерация будет происходить на частоте

$$\nu = \nu_c' = \nu_0 + (\nu_c - \nu_0)\left(1 + \frac{2\pi\chi''\nu_c}{\Delta\nu}\right)^{-1} \approx \nu_0 + \frac{Q}{Q_L}(\nu_c - \nu_0). \tag{17.21}$$

Предполагалось, что $\nu_c/2\Delta\nu$ равно Q_L, т. е. эффективной добротности линии поглощения, и было использовано условие генерации $4\pi\chi'' \approx 1/Q$, из которого вытекает, что $2\pi\chi''\nu_c/\Delta\nu \gg 1$.

Выражение (17.21) показывает, что частота генерации прежде всего определяется частотой ν_0, но что если резонансная частота резонатора ν_c не равна ν_0, то частота генерации будет сдвинута на величину $Q/Q_L(\nu_c - \nu_0)$. В типичном случае $Q/Q_L \approx 1/1000$, так что изменение частоты резонатора на величину δ изменяет частоту генерации на $\delta/1000$. Таким образом, если частота объемного резонатора постоянна с точностью до $1 \cdot 10^{-8}$, то генератор будет стабилен с точностью до $1 \cdot 10^{-11}$.

Полная мощность, которая получается интегрированием по всем генерируемым частотам, будет равна мощности P_B молекулярного пучка. Исходя из этого, можно оценить величину $1/2Q - 2\pi\chi''$, которая хотя и очень мала, но все же не равна нулю. При подстановке величины $1/2Q - 2\pi\chi''$ в равенство (17.18) последнее принимает вид

$$P\,d\nu = \frac{4kT(\Delta\nu)^2\,d\nu}{[4\pi kT(\Delta\nu)^2/P_B]^2 + [\nu - \nu_0 - (Q/Q_L)(\nu_c - \nu_0)]^2}. \tag{17.22}$$

Это выражение не совсем точно, ибо наличие нелинейности изменяет частотное распределение мощности, как и во всяком генераторе. Однако оно дает довольно точное значение полуширины линии излучения генератора

$$\Delta\nu_{\text{генер.}} = \frac{4\pi kT(\Delta\nu)^2}{P_B}. \tag{17.23}$$

В типичном случае $P_B \approx 10^{-10}$ *вт*, $\Delta\nu \approx 2000$ *гц*, так что $\Delta\nu_{\text{генер.}} \approx 4 \cdot 10^{-3}$ *гц*. Экспериментальное наблюдение показывает, что $\Delta\nu_{\text{генер.}} < 1$ *гц* и, по-видимому, $\Delta\nu_{\text{генер.}}$ близко к теоретической величине, которая составляет $2 \cdot 10^{-13}$ от частоты ν_0. Это излучение является самым монохроматическим из всех полученных до настоящего времени.

§ 8. ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ АТОМНЫХ СТАНДАРТОВ ЧАСТОТЫ И ВРЕМЕНИ

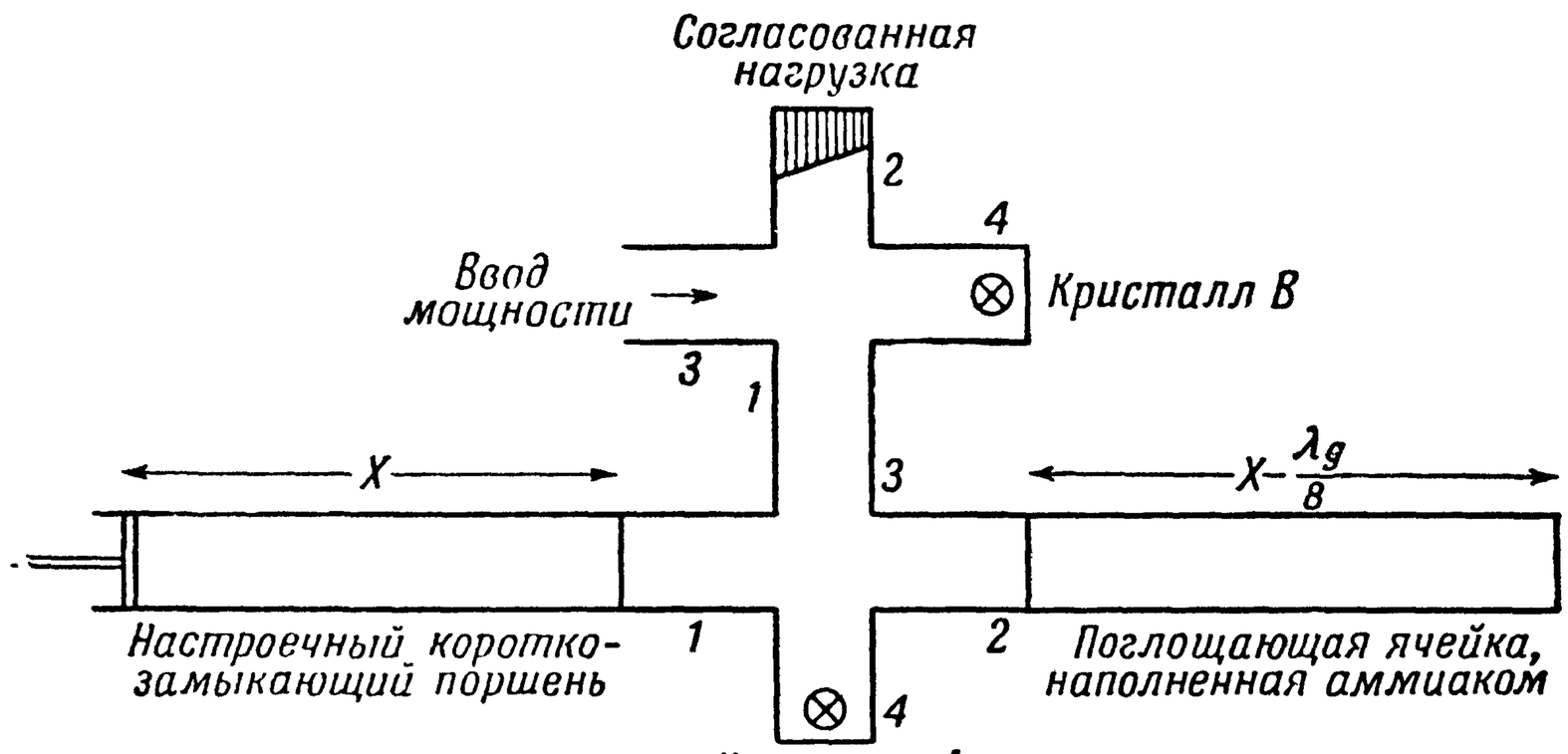
До сих пор не существует сверхвысокочастотного стандарта частоты, точность которого достигала бы предела, обусловленного тепловыми шумами. Трудности, возникающие при совмещении сигнала с центром линии, очень велики, хотя в принципе они могут быть преодолены.

Почти во всех атомных стандартах частоты с применением линии поглощения газа используется линия аммиака 3, 3, которая очень удобна благодаря своей большой интенсивности ($\gamma_{\text{макс.}} = 8 \cdot 10^{4}$ *см*$^{-1}$). Кроме нее, употребляется только одна линия в спектре кислорода на волне около 5 *мм*.

Молекула кислорода характеризуется меньшим, чем у аммиака, матричным элементом дипольного момента, так как дипольный момент кислорода

равен нулю и переходы обусловлены только магнитным дипольным моментом. Поэтому линии кислорода с трудом расширяются или насыщаются. До сих пор эти линии не использовались для стандартов частоты, так как отсутствовали эффективные генераторы, способные дать необходимую мощность на волне 5 *мм*. Кроме того, линии кислорода испытывают сильное расщепление благодаря эффекту Зеемана, так что для защиты от переменных магнитных полей необходима экранировка. К счастью, эффект Зеемана первого порядка симметричен и не ведет к смещению центра линии.

Даже если в качестве стандарта частоты использована только одна определенная спектральная линия, возможна стабилизация генераторов, работающих на различных частотах. Необходимые частоты могут быть получены с помощью умножителей и делителей частоты, а также при смешении исходной частоты с колебаниями низкочастотных генераторов, что дает суммарные и разностные частоты. Отметим, что низкочастотный генератор может и не иметь такой же высокой относительной стабильности, как первичный стандарт частоты.



Фиг 131 Схема сверхвысокочастотного дискриминатора, использующего вместо объемного резонатора линию поглощения в газе

Для стабилизации генератора с помощью спектральной линии применяются различные методы. При этом достигается стабилизация на частотах, отличающихся от резонансной на величину, значительно меньшую, чем ширина самой спектральной линии. Однако даже лучшие из полученных стабилизаций далеки от теоретического предела [см. (17.13)].

Сверхвысокочастотный дискриминатор Паунда (Монтгомери [241]) был изменен таким образом, чтобы можно было осуществить стабилизацию частоты при помощи линий поглощения. Для этого в дискриминаторе вместо объемного резонатора использовалась короткозамкнутая волноводная секция, наполненная поглощающим газом (Смит, Гарсия де-Кеведо, Картер и Бенетт [255], Гарсиа де-Кеведо и Смит [332]). На фиг. 131 изображена схема такого рода дискриминатора. Напряжение с выхода дискриминатора через усилитель постоянного тока с коэффициентом усиления 2000 подается на управляющий электрод клистрона 2К50. При этом уход частоты уменьшается примерно в 1000 раз по сравнению с тем уходом, который имел нестабилизированный клистрон.

Другим методом определения центра спектральной линии является качание частоты клистрона в области спектральной линии и последующее выделение пика получающегося сигнала или же точки с максимальной крутизной (Хершбергер и Нортон [308, 498], Таунс, Холден и Меррит [351], Флетчер и Кук [483], Ламонт [641], Ламонт и Хиккин [779], Лайонс [785]). Так, например, меняя частоту генератора в пределах небольшого диапазона

(меньше ширины линии), можно регистрировать ток с выхода кристаллического детектора при помощи фазового детектора. Выходное напряжение фазового детектора проходит через нуль и меняет свой знак в точке, совпадающей с вершиной линии. Это напряжение используется для стабилизации средней частоты данного генератора или другого генератора, частота которого сравнивается с первым. Если генератор вполне стабилен и при отсутствии стабилизации, то необходима сравнительно редкая и небольшая подстройка. При использовании более чувствительной системы стабилизации с бóльшим усилением и более узкой полосой можно получить бóльшую окончательную стабильность по сравнению с нестабилизованным генератором. Так как кварцевые генераторы с умножителями имеют очень большую стабильность за короткое время, то они очень удобны в подобного рода схемах (Лайонс [785]).

Все вышеизложенные методы чувствительны к изменению падающей на детектор мощности с частотой. Как было показано в гл. 15, отражения в волноводе и изменение мощности клистрона могут привести к изменению амплитуды выходного сигнала с частотой даже при отсутствии линии поглощения. Это будет ограничивать точность атомных часов, поэтому на практике стремятся получить возможно более узкие линии, даже если это ведет к некоторому уменьшению интенсивности. Как и в обычном спектроскопе, влияние отражений и других неоднородностей может быть уменьшено с помощью молекулярной модуляции электрическим полем (Таунс, Холден и Меррит [351], Шимода [1108]) и таким способом может быть достигнуто некоторое увеличение стабильности. Шимода [1108] достиг стабильности генератора в $1 \cdot 10^{-9}$ с помощью одновременного применения молекулярной модуляции электрическим и магнитным полями и модуляции источника излучения.

Другие естественные стандарты частоты, которые могут дать точность, сравнимую с точностью микроволновых линий поглощения в газах, получаются с помощью молекулярных пучков и ядерного квадрупольного резонанса в твердых телах. Линии поглощения, наблюдаемые в молекулярных пучках, очень узки. С помощью цезиевого атомного пучка уже была получена добротность Q порядка 30 миллионов (Лайонс [785]), и это может дать даже лучшие атомные часы, чем линии поглощения в газах. Ядерный квадрупольный резонанс дает добротности, сравнимые с добротностью линий в газах. При обычных температурах резонансные линии не очень интенсивны и их частоты сильно зависят от температуры, однако при температуре жидкого гелия эти линии гораздо менее чувствительны к температурным изменениям и могут служить точным стандартом частоты.

Молекулярный генератор, описанный в § 7, по-видимому, является одним из наиболее простых и точных стандартов частоты. При сравнении двух одинаковых генераторов с нетермостатированными объемными резонаторами их частоты оказались совпадающими с точностью до $1 \cdot 10^{-10}$ за время порядка получаса. Можно предположить, что термостатирование резонаторов и хорошая конструкция всего устройства смогут обеспечить подобную же стабильность на неопределенно долгое время. Колебания каждого такого генератора, как это указано в § 7, весьма монохроматичны, так что при сравнении за короткое время они легко могут дать точность порядка $1 \cdot 10^{-12}$.

Глава 18

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Хорошо известные спектроскопические методы химического анализа применяются широко и с неизменным успехом, поэтому возникает вопрос о том, будет ли в этой области столь же успешным применение радиоспектроскопических методов. Для некоторых аналитических исследований радиоспектроскопия оказывается весьма полезной, однако до сих пор область ее применения была очень ограниченной. Применению сверхвысоких частот для аналитических исследований посвящено несколько работ (Дейли [387], Соутерн, Морган, Кейльхольц и Смит [567], Юз [628, 757]). Целью настоящей главы является рассмотрение возможностей и пределов применения радиоспектроскопии для химического анализа газов. Здесь, кроме того, приведены основные сведения, необходимые для указанного применения радиоспектроскопии.

§ 1. РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Природа наблюдаемых спектров, а значит и аппаратура для их наблюдения меняется при переходе от одного диапазона частот к другому. Спектроскопическим исследованиям в каждом из этих диапазонов присущи свои достоинства и недостатки. Преимущества газовой радиоспектроскопии обусловлены в первую очередь ее высокой разрешающей силой, а также тем, что исследуемый газ находится при очень низком давлении и используется соответствующая электронная аппаратура.

Высокая разрешающая сила и соответствующая ей точность измерения означают, что линии двух различных веществ обычно хорошо разделены и поэтому, как бы ни была мала разница их частот, они легко разрешаются. Например, легко разрешить и идентифицировать спектры одинаковых молекул с различным изотопическим составом. При хорошем разрешении сверхвысокочастотные спектры обычно настолько характерны, что измерения одной линии бывает достаточно для того, чтобы определить молекулу, которой она принадлежит.

При высокой разрешающей силе спектроскопа оказывается возможным выделить линии, принадлежащие каждому из газов, находящихся в смеси. В диапазоне от 20 000 до 30 000 *мгц* могут разместиться 40 000 линий поглощения (при условии, что ширина каждой линии не превышает $^1/_4$ *мгц*). Если каждый из 100 газов, находящихся в смеси, имеет по 20 линий в этом диапазоне, то вероятность того, что более чем одна треть линий одного из них совпадет с линиями другого, не превышает 10^{-6}. А это означает, что при достаточной интенсивности линий, можно обнаружить присутствие каждого из большого числа газов, находящихся в смеси. Совсем иное положение в инфракрасной спектроскопии, где вращательно-колебательные полосы даже одного вещества часто дают линии, расстояние между которыми меньше, чем разрешающая сила спектроскопа. Спектр каждого из веществ представляет собой набор непрерывных полос, а наложение спектров двух

или более веществ часто приводит к чрезвычайно сложной и запутанной картине.

В радиоспектроскопии же даже при очень малом содержании примесей в газовой смеси линии основного вещества обычно не могут замаскировать спектр примесей. А линии таких веществ, как H_2O или NH_3, могут быть обнаружены с помощью радиоспектроскопа даже при концентрации 10^{-5} или 10^{-6}. Это сравнимо с той минимальной концентрацией вещества, которую (при самых благоприятных условиях) можно обнаружить посредством других методов спектроскопического анализа.

Кроме высокой разрешающей силы, радиоспектроскопия обладает еще одним преимуществом: чтобы наблюдать поглощение, требуется совсем незначительное количество вещества. Объем поглощающей ячейки обычно составляет несколько сотен кубических сантиметров, а давление наполняющего ее газа равно приблизительно 10^{-2} *мм рт. ст.* Это составляет 10^{-7} моля газа, или несколько микрограмм вещества. А если у газа имеются очень сильные линии, то для обнаружения поглощения бывает достаточно около 10^{-12} моля, т. е. в 10^5 меньшее количество вещества. Это обстоятельство позволяет применять радиоспектроскопию для химического микроанализа. Отметим, что при радиоспектроскопическом анализе образец не подвергается разрушению, что могло бы произойти при исследовании оптическим или масс-спектрографическим методом.

Если стремиться к простоте эксперимента, то электронная аппаратура, используемая в радиоспектроскопии, может показаться неудобной, однако и в этом обстоятельстве кроются определенные преимущества радиоспектроскопии. Присутствие поглощения отмечается по изменению электрического сигнала, который может быть использован для приведения в действие системы автоматической регулировки или записывающего устройства. Электронная система индикации может быть сделана достаточно быстродействующей, что обеспечит быструю саморегулировку и запись результатов. Так, поглощение вблизи сильной линии можно обнаружить и отметить посредством электрического сигнала за время порядка 1 *мсек*. Отметим, что для обнаружения (в условиях наибольшей чувствительности) незначительных количеств вещества или очень слабых линий требуется время порядка нескольких секунд. По сравнению с многими другими методами анализа и такую скорость следует признать высокой.

Естественные ограничения для радиоспектроскопического химического анализа можно разделить на два типа. Во-первых, молекулы исследуемого газа должны обладать дипольным моментом. Хотя определенный тип поглощения (парамагнитное поглощение) на сверхвысоких частотах наблюдается также в жидкостях и твердых веществах, однако для химического анализа это поглощение пригодно только в довольно ограниченных и специальных случаях; поэтому практически химический радиоспектроскопический анализ применим только для газообразных веществ. Давление паров подлежащего исследованию вещества должно быть порядка 10^{-3} *мм рт. ст.* при легко достижимых температурах, т. е. при нескольких сотнях градусов. Это означает, что указанным способом может быть исследовано довольно значительное количество веществ, находящихся при обычных условиях в твердом или жидком состоянии.

Тем не менее необходимость ограничиваться только газообразными веществами исключает возможность непосредственного изучения большого количества интересных веществ. Требование, чтобы молекула обладала дипольным моментом, еще больше сокращает круг веществ, у которых наблюдается поглощение на сверхвысоких частотах. Невозможно исследовать такие вещества, как CO_2, N_2, бензол и др.

Второй тип ограничений, присущих радиоспектроскопическому анализу, связан с очень высокой разрешающей силой и спецификой применяемой аппа-

ратуры. В то же время это и самое большое преимущество радиоспектроскопического анализа.

Сверхвысокочастотные спектры молекул зависят от всех мельчайших особенностей молекулярной структуры; и незначительное изменение структуры может радикальным образом изменить спектр. Такая чувствительность сверхвысокочастотного спектра к очень малым изменениям параметров молекулы препятствует успешному исследованию молекул с большим числом атомов. В молекуле, содержащей 25 атомов, может существовать около 70 типов внутренних колебаний. Многие из них оказываются возбужденными при обычных температурах, а это приводит к расщеплению каждой вращательной линии. Компоненты расщепленной линии так слабы, что обнаружение их становится затруднительным. Поэтому маловероятно, что применение радиоспектроскопии для исследования молекул с числом атомов, превышающим 25, приведет к успеху.

Высокая чувствительность сверхвысокочастотных спектров к деталям молекулярной структуры не допускает существования в сверхвысокочастотном диапазоне каких-либо эффектов, сравнимых с характеристическими колебаниями определенных групп атомов и связей, какие преобладают в инфракрасных спектрах. В некоторых случаях сверхтонкая структура сверхвысокочастотного спектра может служить для идентификации атомов, вызывающих образование этой структуры, подобно тому, как используются характеристические колебательные частоты в инфракрасном диапазоне. Однако необходимость в подобного рода исследовании сверхтонкой структуры возникает редко. Отсутствие спектра, который характеризует определенную группу внутри молекулы, неудобно лишь при исследовании новых сверхвысокочастотных спектров и не имеет значения при анализе газов, спектры которых уже известны.

Для радиоспектроскопии характерно очень низкое давление исследуемого вещества. Однако в некоторых случаях можно использовать давление в несколько сантиметров ртутного столба или даже больше. Примером является упомянутый выше случай существования слишком большого числа колебательно-вращательных линий. При высоком давлении эти линии сольются и появится сильная линия поглощения. Но при таком давлении разрешающая сила будет довольно слабой и наблюдение сверхвысокочастотного спектра газовой смеси позволит выяснить лишь одну или две компоненты.

§ 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

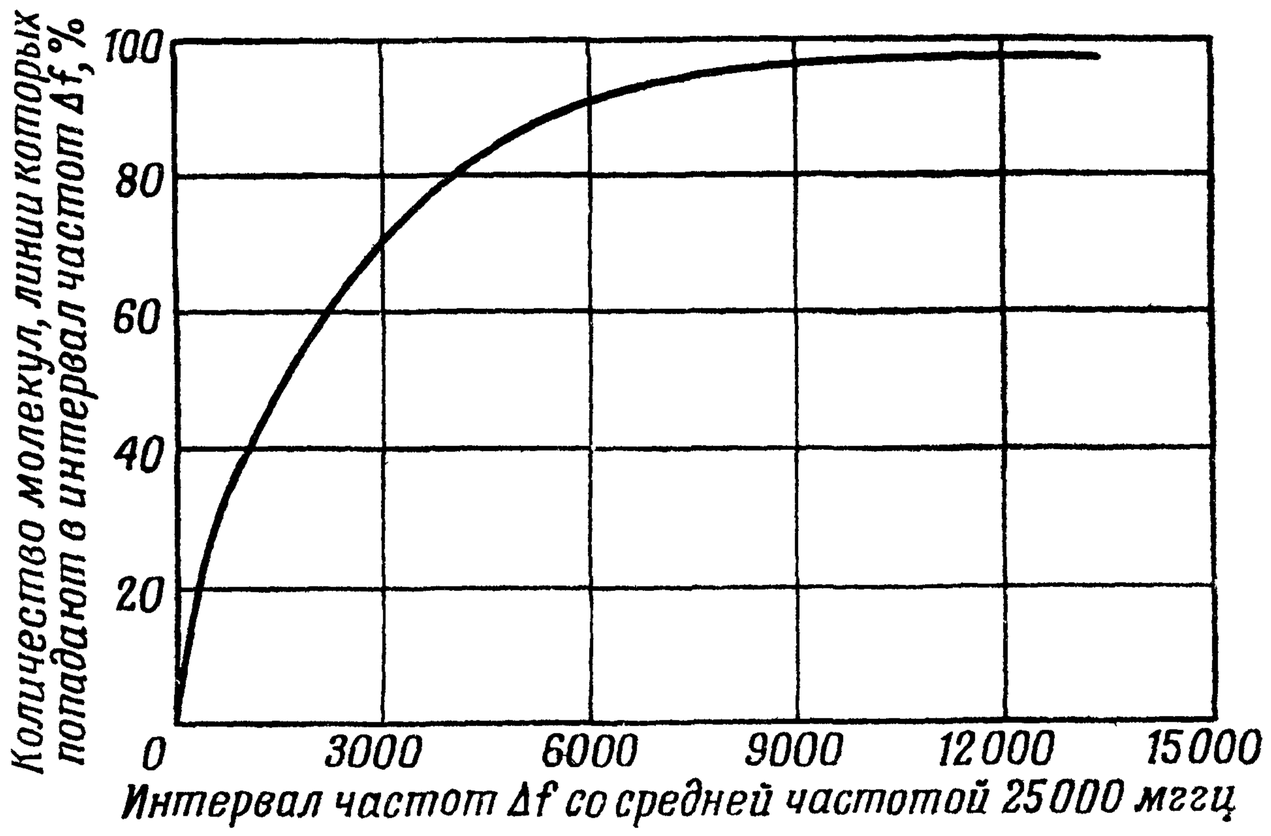
Качественный радиоспектроскопический анализ выполнить обычно значительно проще, чем сделать количественные измерения. Если имеется чувствительный радиоспектроскоп, то выяснение качественного состава смеси газов, спектры которых известны, не вызывает затруднений.

Сверхвысокочастотные спектры лучше всего регистрировать в виде таблиц частот, а не в виде набора кривых, как это делается для инфракрасных спектров. Обычно отдельные линии хорошо разрешаются и могут быть легко измерены. Кислюк и Таунс [773] при поддержке Национального бюро стандартов составили таблицу известных сверхвысокочастотных линий газов. Последнее издание этой таблицы вышло в свет в 1952 г. и содержит около 1800 линий 92 различных веществ. В нее включены сверхвысокочастотные спектры, исследованные до 1950 г. Национальное бюро стандартов время от времени, вероятно, будет пересматривать и дополнять эту таблицу.

Выше уже указывалось, что при той высокой разрешающей силе и точности, которая достижима в радиоспектроскопии, линии лишь в очень редких случаях перекрываются, так что ошибочность идентификации маловероятна. Это иллюстрируется тем, что среди 1800 линий, табулированных

Кислюком и Таунсом [773], имеются лишь около 10 случаев, когда две линии различных веществ расположены ближе чем 0,25 *мггц* (это обычная разрешающая способность стандартного спектроскопа). Для каждого вещества, включенного в таблицу, можно найти такую линию, которая отстоит более чем на 0,5 *мггц* от известных линий любого иного вещества. Измерений отдельной линии, произведенных с точностью около 0,1 *мггц*, вполне достаточно для того, чтобы идентифицировать любое из 92 веществ в этой таблице.

Как показано в гл. 17, точности измерений 0,1 *мггц* достигнуть достаточно легко, если в качестве стандарта частоты использовать стабилизированный кварцем генератор. Более простой тип измерителя частоты, а именно перестраивающийся объемный резонатор, позволяет измерять частоту с



Ф и г. 132. Количество молекул с известными сверхвысокочастотными спектрами, линии которых попадают в интервал частот Δf со средней частотой 25 000 *мггц*.

Видно, что в диапазон 23 000 до 27 000 *мггц*, ($\Delta f = 2000$) попадают линии 57% всего числа молекул, для которых известны сверхвысокочастотные спектры и которые поддаются радиоспектроскопическому анализу.

точностью до нескольких мегагерц. В большинстве случаев этого достаточно для определения вещества по отдельной линии. Если идентификация вызывает сомнение, то можно либо измерить еще несколько линий, либо исследовать эффект Штарка первой линии. Как уже упоминалось в гл. 10, каждая сверхвысокочастотная линия имеет свой характерный эффект Штарка. Различие может заключаться в числе компонент, расстоянии между ними и в их интенсивности.

Так как большинство веществ имеют линии во всем сверхвысокочастотном диапазоне, то нет необходимости иметь спектроскоп, перекрывающий весь этот диапазон. Поэтому для анализа значительной части газов, поддающихся радиоспектроскопическому исследованию, достаточно спектроскопа, работающего в довольно узком диапазоне частот. Большинство радиоспектроскопов предназначается для работы на частоте около 25 000 *мггц*, так как это максимальная частота, при которой изготовление деталей радиоспектроскопа не вызывает затруднений. Предположим, что спектроскоп, предназначенный для качественного анализа, работает вблизи этой частоты. Диапазон частот, в котором с его помощью можно обнаружить линии некоторых веществ, приведенных в Приложении VI, примерно можно оценить с помощью графика на фиг. 132. Кривая указывает долю от всего множества молекул с известными в настоящее время сверхвысокочастотными спектрами,

у которых в интервале $\pm\Delta f$ вблизи частоты 25 000 *мгц* имеется хотя бы одна линия. Спектроскоп, работающий в диапазоне от 20 000 до 30 000 *мгц*, способен, как это видно из фиг. 132, обнаруживать линии 90% от всего количества разнообразных молекул с известными сверхвысокочастотными спектрами. Молекулы, линии которых нельзя обнаружить в этом диапазоне, это довольно легкие линейные молекулы и молекулы типа симметричного волчка, спектры которых наблюдаются только на более высоких частотах. Можно ожидать, что почти в любой спектральной области сверхвысокочастотного диапазона шириной 10 000 *мгц* будут наблюдаться спектры подобного же количества различных молекул.

Если спектроскоп предназначается для контроля содержания заранее известных составляющих газовой смеси, то его можно настроить на известные частоты с тем, чтобы обнаруживать требуемые линии. Вероятно, такой режим работы спектроскопа в аналитических исследованиях используется наиболее часто. Однако в некоторых случаях для изучения газа совершенно неизвестного состава или для того, чтобы обнаружить линии известного газа, сверхвысокочастотный спектр которого не изучен, представляет интерес широкий диапазон частот. В таких случаях следует оценить время, необходимое для подобного опыта.

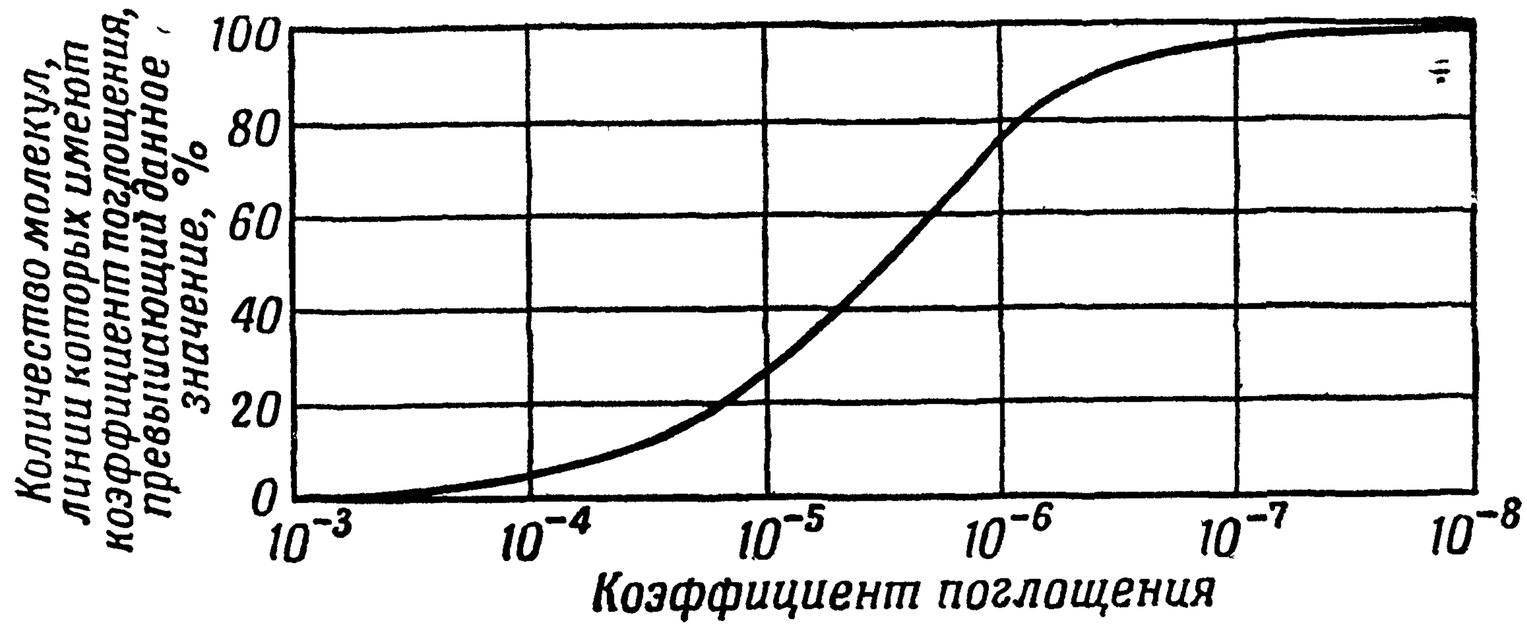
Спектроскоп, чувствительность которого позволяет обнаруживать линии с коэффициентом поглощения порядка 10^{-9} *см*$^{-1}$, должен обладать такой узкой полосой, что на прохождение отдельной линии (т. е. расстояния 0,5 *мгц*) потребуется около 2 *сек*. Следовательно, поиск линии в диапазоне около 1000 *мгц* при такой чувствительности займет около часа. Такое продолжительное время может оказаться неудобным. Если требуется меньшая чувствительность, то поиск можно производить значительно быстрее. Так, для нахождения линий с величиной коэффицента поглощения не менее $4 \cdot 10^{-9}$ *см*$^{-1}$ в диапазоне 1000 *мгц* потребовалось бы в принципе всего около 5 *мин*, так как при уменьшении чувствительности полоса пропускания растет по квадратичному закону [ср. (15.9)].

Концентрация данного газа в смеси, при которой наблюдаются его сверхвысокочастотные линии, может быть приблизительно определена по интенсивности линий и чувствительности используемого спектроскопа. Интенсивность линии газа в смеси с другими газами при относительной концентрации x приблизительно в x раз меньше, чем интенсивность линии чистого газа (эта зависимость точно не выполняется по причинам, рассмотренным ниже при обсуждении методов количественного анализа). Таким образом, с помощью спектроскопа, достаточно чувствительного для обнаружения линий с коэффициентом поглощения 10^{-9} *см* ^{1}, можно наблюдать самую сильную линию NH_3 (коэффициент поглощения $8 \cdot 10^{-4}$ *см*$^{-1}$) в газовой смеси при относительной концентрации 10^{-6}. Коэффициент поглощения наиболее сильных линий других молекул обычно порядка 10^{-5} или 10^{-6} *см*$^{-1}$. Такой спектроскоп способен был бы обнаруживать эти линии при концентрации 10^{-4} или 10^{-3}.

Допустим, что спектроскоп работает в диапазоне от 20 000 до 30 000 *мгц*. Из фиг. 133 видно, какой чувствительностью должен он обладать, чтобы с его помощью можно было обнаруживать определенную часть от всех молекул с известными сверхвысокочастотными спектрами (т. е. из графика видно, какая необходима чувствительность для обнаружения поглощения при данной относительной концентрации этих молекул в смеси). Из этого графика можно определить относительное количество молекул (из тех, что включены в таблицы Кислюка и Таунса [773]), интенсивность линий которых больше, чем некоторая определенная величина, а частота попадает в диапазон от 20 000 до 30 000 *мгц*. Так как интенсивность сверхвысокочастотных линий растет с частотой приблизительно как ν^2 или ν^3 [см. (1.49) и (1.78)], то значение интенсивностей в любой другой области частот можно грубо

оценить, умножив величины интенсивностей, указанные на фиг. 133, на корень квадратный из отношения частот.

Отметим, что до настоящего времени с помощью радиоспектроскопии исследовались простые молекулы. У таких молекул по сравнению с более



Ф и г. 133. Количество молекул, спектры которых расположены в диапазоне от 20 000 до 30 000 *мгц* и для которых коэффициент поглощения хотя бы одной линии превышает значение, указанное на оси абсцисс.

сложными линий меньше и они более сильные. Отсюда можно предположить, что с ростом числа исследованных молекул количество молекул, попадающих в данную область на фиг. 132, увеличится, а интенсивность линий в среднем будет меньше, чем это показано на фиг. 133.

§ 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Наиболее очевидный метод радиоспектроскопического количественного анализа заключается в сравнении линий поглощения смеси газов с неизвестным содержанием компонент с линиями, принадлежащими известной смеси. Но прежде чем описывать технику сравнения, мы рассмотрим некоторые другие методы, а также основы теории, на которой базируется количественный радиоспектроскопический анализ.

С помощью радиоспектроскопии можно выполнить непосредственное измерение концентрации газа, без сравнения с известными образцами. Для этого необходимо измерить интегральную интенсивность линии. Как видно из равенства (13.23), интегральная интенсивность узкой (в разумных пределах) линии равна

$$\int_0^\infty \gamma \, d\nu = \frac{8\pi^3 N f}{3ckT} |\mu_{ij}|^2 \nu^2, \tag{18.1}$$

где N — число молекул в 1 $см^3$, T — абсолютная температура, ν — частота, f и $|\mu_{ij}|^2$ определяются свойствами исследуемой молекулы, c и k — известные константы.

Следовательно, если можно было бы точно измерить коэффициент поглощения и определить тем самым интегральную интенсивность, то при этом было бы найдено N — число молекул данного типа.

Форма линии поглощения при низких давлениях, обычных для радиоспектроскопии, близка к лорентцевой [см. (13.22)], а интегральная интенсивность в этом случае равна

$$\int_0^\infty \gamma \, d\nu = \gamma_{\text{макс}} \Delta\nu = \frac{8\pi^3 N f}{3ckT} |\mu_{ij}|^2 \nu^2. \tag{18.2}$$

Здесь $\gamma_{макс.}$ — коэффициент поглощения в максимуме линии, а $\Delta\nu$ — полуширина, измеренная на полуспаде интенсивности. Следовательно, для определения плотности молекул N с помощью равенства (18.2) достаточно измерить максимальный коэффициент поглощения и полуширину линии.

Абсолютное значение коэффициента поглощения $\gamma_{макс.}$ измерить довольно трудно, однако оно может быть измерено с точностью до 5%. Обычно такая точность достаточна, но гораздо легче измерить $\gamma_{макс.}$ по другой линии с известным значением $\gamma_{макс.}$, сравнив максимальный сигнал на выходе спектроскопа для двух линий. Полуширина $\Delta\nu$ может быть измерена с точностью до 5% с помощью меток частоты, которые помещаются в точки на кривой линии поглощения, соответствующие полуспаду интенсивности. Такой метод определения числа молекул довольно затруднителен, и достижимая точность обычно ограничена 5%. А кроме того, чаще необходимо определить не число молекул N в 1 $см^3$, а процентное содержание, которое можно получить из N, лишь измерив давление.

Наиболее просто и точно можно измерить максимальный сигнал, обусловленный линией поглощения, который для большинства спектроскопов почти пропорционален $\gamma_{макс.}$. Когда спектроскоп настроен на определенную линию и все условия сохраняются постоянными, сигнал на выходе спектроскопа, соответствующий линии, можно мерить с точностью до 1% или большей, если он достаточно велик по сравнению с шумами.

Сигнал на выходе спектроскопа, пропорциональный $\gamma_{макс.}$, наиболее легко поддается измерению; он непосредственно связан с концентрацией газа, линия поглощения которого исследуется. Из (18.2) вытекает, что относительное содержание пропорционально $(\gamma_{макс.}\Delta\nu)/p$, где p — давление. Однако $\gamma_{макс.}$ не зависит от давления в той области давлений, которые обычны для спектроскопии (см. гл. 13). Отношение $\Delta\nu/p$ также не зависит от давления, так как ширина линии пропорциональна p. Таким образом, оказывается, что $\gamma_{макс.}$, а значит, и сигнал на выводе спектроскопа прямо пропорциональны относительной концентрации газа, который обусловливает сверхвысокочастотное поглощение.

Однако для точных измерений относительной концентрации необходимо учитывать, что параметр ширины линии $\Delta\nu$ зависит от состава газа и относительное содержание прямо пропорционально не $\gamma_{макс.}$, а $(\gamma_{макс.}\Delta\nu)/p$.

Число столкновений в 1 *сек* молекул типа 1 с молекулами типа 2 в смеси этих газов равно, как это следует из равенства (13.42),

$$\frac{1}{\tau_{12}} = N_2 v_{12} \sigma_{12}. \tag{18.3}$$

Здесь N_2 — концентрация молекул типа 2, v_{12} — средняя относительная скорость для молекул обоих типов, а σ_{12} — поперечное сечение столкновений между ними. Число столкновений в 1 *сек* для молекул типа 1 в смеси из двух компонент определяется только двумя следующими слагаемыми:

$$\frac{1}{\tau_{11}} + \frac{1}{\tau_{12}} = N_1 v_{11} \sigma_{11} + N_2 v_{12} \sigma_{12}, \tag{18.4}$$

а полуширина линии поглощения [ср. (13.19)] равна

$$\Delta\nu_1 = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{\tau_{11}} + \frac{1}{\tau_{12}}\right) = \frac{1}{2\pi}(N x_1 v_{11} \sigma_{11} + N x_2 v_{12} \sigma_{12}). \tag{18.5}$$

Здесь x_1 и x_2 — относительное содержание молекул каждого из двух газов, а N — полное число молекул в единице объема. Выражение (18.5)

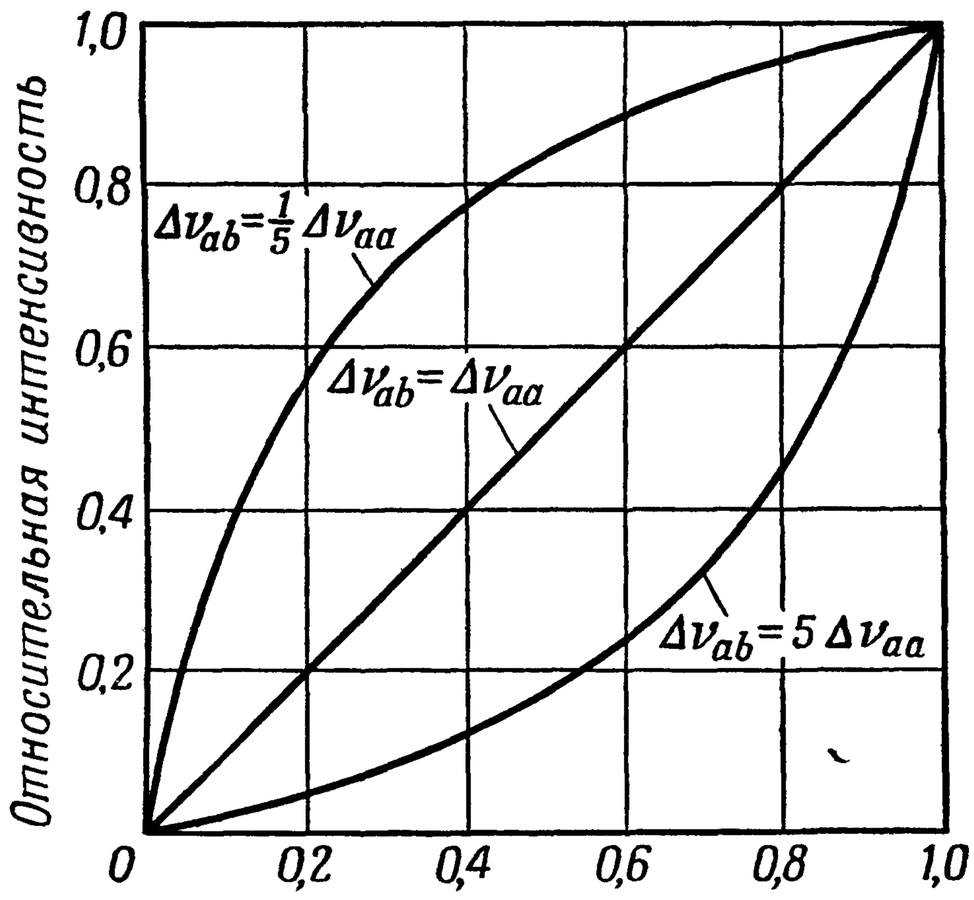
можно также записать в виде

$$\Delta\nu_1 = x_1\Delta\nu_{11} + x_2\Delta\nu_{12}, \tag{18.6}$$

где $\Delta\nu_{12}$ было бы равно полуширине линии поглощения молекулами типа 1, если бы очень малое число этих молекул находилось в газе молекул типа 2. Относительное содержание первой компоненты газа дается выражением

$$x_1 \sim \frac{\gamma_{\text{макс}}\,\Delta\nu_1}{p} = \gamma_{\text{макс}}\,\frac{N}{2\pi p}\,(x_1 v_{11}\sigma_{11} + x_2 v_{12}\sigma_{12}), \tag{18.7}$$

где $N/2\pi p$ — универсальная константа при данной температуре. Остальная часть выражения (18.7) зависит только от x_1 и x_2 и не зависит от давления. Это выражение можно также преобразовать к виду



Фиг 134 Максимальная интенсивность линии молекул типа a в смеси из молекул типа a и b

Максимальная интенсивность изменяется линейно с изменением относительного содержания при условии, что уширение линии, обусловленное молекулами каждого типа, одинаково Две другие кривые показывают, насколько могут быть велики в действительности отклонения от линейнои зависимости (Юз [757])

$$x_1 \sim \gamma_{\text{макс.}}\left(x_1\frac{\Delta\nu_{11}}{p} + x_2\frac{\Delta\nu_{12}}{p}\right), \tag{18.8}$$

в котором отношения $\Delta\nu_{11}/p$ и $\Delta\nu_{12}/p$ не зависят от давления.

Выражение (18.8) можно легко обобщить на случай смеси более чем двух компонент. Относительное содержание i-й компоненты смеси n различных газов равно

$$x_i \sim \gamma_{\text{макс}} \sum_{j=1}^{n} x_j\frac{\Delta\nu_{ij}}{p}\,. \tag{18.9}$$

Если бы компонента типа 2 в такой же степени влияла на ширину линии, как и компонента 1, то $\Delta\nu_{11}/p$ равнялось бы $\Delta\nu_{12}/p$ и выражение (18.8) сводилось бы к виду

$$x_1 \sim \gamma_{\text{макс}}\,\frac{\Delta\nu_{11}}{p}\,(x_1 + x_2) = \gamma_{\text{макс}}\,\frac{\Delta\nu_{11}}{p}\,, \tag{18.10}$$

а относительное содержание x_1 было бы прямо пропорционально $\gamma_{\text{макс}}$ вне зависимости от степени разбавления. Если $\Delta\nu_{11}/p \neq \Delta\nu_{12}/p$, то закон

прямой пропорциональности не выполняется. Для иллюстрации на фиг. 134 приведены два крайних случая.

Параметры ширины $\Delta\nu_{ij}/p$ для смеси более чем двух газов обычно не известны, поэтому следует проделать одно из следующих измерений:

1) измерить $\gamma_{макс.}$, $\Delta\nu$ и p;

2) измерить только $\gamma_{макс.}$ и использовать приближенные результаты, полученные в предположении, что $\gamma_{макс.}$ пропорционально относительному содержанию;

3) разбавить неизвестную смесь большим количеством известного газа, для которого имеются необходимые сведения о параметрах ширины линии $\Delta\nu_{ij}/p$;

4) сравнить $\gamma_{макс.}$ неизвестного образца со значением $\gamma_{макс.}$ для известной смеси, которая не отличается по качественному составу.

Измерения 3 следует проделать, когда исследуемые линии так интенсивны, что даже при значительном разбавлении (до концентрации, не превышающей нескольких процентов) образца известным газом (например, N_2) линии все еще можно измерить. Если образец в основном состоит из молекул одного рода (например, N_2), то уширение линии может быть вызвано действием только этих молекул и для измерения содержания каждой компоненты смеси необходимо знать лишь одно из значений $\Delta\nu_{ij}$. Этот вывод следует из выражения (18.8) [или для более общего случая из (18.9)], в котором предполагается, что x_2 много больше x_1.

Оказывается, что сравнительный метод 4, основанный на применении стандартных смесей, наиболее прост и наиболее надежен в том случае, когда со смесью, чей состав приблизительно известен, проделано значительное число измерений. Такое измерение заключается лишь в сравнении максимальных сигналов на выходе спектроскопа, соответствующих линиям поглощения двух различных образцов. Хорошая точность измерения зависит только от возможности стабильно воспроизводить условия работы спектроскопа и от величины отношения сигнал — шум для наблюдаемой линии. При таких измерениях довольно легко достигнуть точности порядка нескольких процентов, а при известных предосторожностях и еще более высокой точности.

Штарковские компоненты и нерасщепленная линия поглощения в спектроскопе с электрической молекулярной модуляцией дают на выходе спектроскопа сигналы разного знака (см. гл. 15). Алгебраическая сумма сигналов, соответствующих самой сильной штарковской компоненте и нерасщепленной линии, может служить мерой интенсивности. Этим путем устраняются неопределенности, которые иногда возникают при определении точного положения нулевой линии, т. е. линии, соответствующей отсутствию поглощения.

Соутерн, Морган, Кейльхольц и Смит [693] использовали сравнительный метод для исследования смесей молекул NH_3 и ClCN с различным изотопическим составом. Отношение концентраций изотопов N^{15}/N^{14} в NH_3 было определено с точностью до 3% при обогащении смеси изотопом N^{15} от 0,38 до 4,5%, а отношение C^{13}/C^{12} в ClCN с точностью 2% при обогащении изотопом C^{13} от 1,1 до 10%. Эта работа иллюстрирует возможности радиоспектроскопии при анализе изотопических смесей.

Если не ставить перед собой задачи конструирования специального спектроскопа, который позволил бы делать абсолютные измерения интенсивности, то для точных количественных измерений всегда необходим какой-либо сравнительный метод, позволяющий исследовать линии поглощения в максимально идентичных условиях в смысле частоты, ширины линии и других характеристик. Неизбежное существование отражений в волноводной поглощающей ячейке приводит к изменениям напряженности электрического поля вдоль длины ячейки, а следовательно к изменению сигнала

спектроскопа при изменении частоты. Если отражения при изменении частоты приводят к 10-процентным изменениям мощности, передаваемой через ячейку, то, как показано в гл. 15, это приводит к 20-процентным изменениям величины сигнала спектроскопа, который соответствует данному коэффициенту поглощения $\gamma_{макс.}$ [см. (15.28)]. Однако при учете отражений относительная интенсивность линий на различных частотах может быть измерена с точностью около 5%. Для линий на одной и той же частоте отражения постоянны и не вносят ошибок в измерение относительных интенсивностей.

Спектроскопы с молекулярной электрической модуляцией наиболее удобны в том случае, когда необходима высокая чувствительность. Однако при использовании такого спектроскопа при измерениях $\gamma_{макс.}$ появляются (если только не делается сравнение двух очень похожих линий) дополнительные неопределенности.

Частота исследуемых линий в спектроскопе с молекулярной электрической модуляцией под действием периодического электрического поля вследствие эффекта Штарка сдвигается (см. гл. 15, § 3). Обычно линия в электрическом поле расщепляется на некоторое число штарковских компонент, расстояние между которыми при данной напряженности поля может меняться от линии к линии в широких пределах. Если электрическое поле, которое воздействует на газ, имеет вид прямоугольных импульсов, а напряженность этого поля настолько велика, что все штарковские компоненты отстоят от линии поглощения, наблюдающейся в отсутствие поля, более чем на ширину линии, то в этом случае полная интенсивность нерасщепленной линии не искажается влиянием недостаточно расщепленных штарковских компонент. Однако в более слабых полях расщепление для некоторых компонент может оказаться малым, вследствие чего кажущаяся интенсивность линии и соответствующий сигнал на выходе спектроскопа уменьшатся. Частичное расщепление линии поглощения вследствие эффекта Штарка приводит также к искажению формы линии, а это влечет за собой ошибки в измерении ширин линий. Если к тому же в интервале между прямоугольными импульсами напряжение не равно точно нулю, то линия постоянно частично расщеплена; она уширяется, и вследствие этого $\gamma_{макс}$ уменьшается. Если вместо прямоугольных импульсов использовать синусоидальное напряжение, то упомянутые выше эффекты еще более возрастают, так как синусоидальное напряжение в максимуме не может иметь достаточной для полного расщепления линии величины без того, чтобы не уширять нерасщепленной линии.

Объясняется это тем, что в течение второй половины периода напряжение такой формы слишком малое время равно нулю. Если штарковское расщепление линии неполное, то изменения в давлении, которые приводят к изменению ширины линии, также будут влиять на величину $\gamma_{макс.}$. Когда ширина возрастает, расщепление (по сравнению с шириной линии) уменьшается и $\gamma_{макс.}$ становится меньше. Поэтому при измерениях на спектроскопе с молекулярной электрической модуляцией в большинстве случаев очень важно сравнивать только аналогичные линии и в одинаковых условиях.

§ 4. СПЕЦИАЛЬНАЯ АППАРАТУРА И МЕТОДИКА СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Для некоторых видов радиоспектроскопического анализа не требуется специального оборудования. Почти любой чувствительный спектроскоп и сравнительно точный измеритель частоты пригодны для качественного и приближенного количественного анализа. Разработке оборудования, специально предназначенного для аналитических работ, до настоящего времени

уделялось мало внимания. Однако отдельные вопросы конструирования такой аппаратуры достаточно хорошо изучены и их можно здесь рассмотреть.

По-видимому, хорошей чувствительности наиболее просто достигнуть на спектроскопе с электрической молекулярной модуляцией. Однако применение такого спектроскопа для количественного анализа сопряжено с известными трудностями. Если предполагается выполнять количественные измерения, то необходимо обеспечить линейность характеристики усилителя сигналов. В таком усилителе сигнал на выходе должен быть прямо пропорционален сигналу на входе. Отражения следует свести до минимума. Модулирующее электрическое напряжение должно иметь правильную прямоугольную форму и быть достаточно большим. Чтобы не искажать формы и, следовательно, высоты линии, скорость развертки должна быть малой, а уровень сигнала низким, ибо в противном случае появятся искажения вследствие насыщения. Два последних требования остаются в силе и для любого другого типа спектроскопа. Отражения в спектроскопе могут быть уменьшены хорошо согласованными аттенюаторами на обоих концах поглощающей ячейки. В спектроскопе с молекулярной электрической модуляцией особенно важно, чтобы штарковский электрод и изоляторы, удерживающие его внутри поглощающей ячейки, имели на обоих концах достаточно плавные заострения.

В ячейке без штарковского электрода отражения всегда значительно меньше. Кроме того, использование спектроскопа без электрической модуляции устраняет все те затруднения, которые возникают вследствие несовершенства модуляции линии, о чем упоминалось выше. Однако такой спектроскоп пригоден обычно лишь для наблюдения самых интенсивных линий, так как на нем значительно труднее добиться высокой чувствительности.

Часто требуется наблюдать отдельную линию в течение значительного промежутка времени. В этом случае удобнее всего использовать спектроскоп с поглощающей ячейкой в виде объемного резонатора. Но так как плотность энергии в резонаторе может быть больше, чем в волноводной ячейке, то следует обратить особое внимание на то, чтобы исследуемые линии не испытывали насыщения.

Существуют множество различных способов измерения величины сигнала спектроскопа, соответствующего линии поглощения. Некоторые из них описаны Юзом [757] и Бердом [1007], но ни один из них не обладает каким-либо значительным преимуществом. Метод, который следует использовать в каждом отдельном случае, зависит от требований, предъявляемых к аппаратуре, и от имеющегося в наличии оборудования.

Серьезным препятствием для применения радиоспектроскопического анализа является поглощение газа на поверхности. Так как для исследования берется весьма малое количество газа, то относительно малое количество вещества, поглощенное или выделенное поверхностью волновода, может значительно изменить давление или состав исследуемого образца. Известно, например, что если ячейку однажды наполнить аммиаком, то его линии могут наблюдаться на радиоспектроскопе даже в том случае, когда ячейка находилась под откачкой в течение нескольких дней. Штарковская ячейка в отношении абсорбции хуже других, так как в ней имеются дополнительные поверхности, создаваемые электродами и изоляторами. Объемный резонатор имеет наименьшее отношение поверхности к объему, что уменьшает трудности, связанные с поверхностным поглощением. Уменьшение поглощения в обычной штарковской ячейке — серьезная проблема, так как определенная компонента образца может поглощаться особенно сильно или из стенок может выделяться посторонний газ из ранее исследовавшегося образца.

Существует несколько способов уменьшения поглощения.

1. Материалы, из которых изготовлена ячейка, должны обладать минимальным поглощением. Известно, например, что нержавеющая сталь погло-

щает газ значительно меньше, чем серебро или медь, поэтому ячейка может быть изготовлена из нержавеющей стали. Тефлон по сравнению с полистиролом также обладает меньшей поглощающей способностью, и поэтому он более удобен в качестве материала для изоляторов, поддерживающих штарковский электрод.

2. Можно несколько раз наполнять ячейку (либо продуть ее) исследуемым газом до тех пор, пока не прекратится обмен со стенками.

3. Чтобы устранить посторонний газ, выделяемый стенками, можно использовать химические геттеры. Так, введенный в ячейку ClF_3 будет поглощать воду, абсорбированную на поверхности, а BrCN будет поглощать NH_3.

4. Чтобы обезгазить ячейку, можно ее нагреть. Кроме того, можно работать при повышенной температуре, при которой достигается необходимый минимум поглощения. Оказывается, что при температуре около 100° С поверхности эффективно очищаются от поглощенного газа, а 200°С, вероятно, вполне достаточно для большинства исследований.

По-видимому, наиболее подходящее применение радиоспектроскопии заключается в непрерывном контроле состава смеси газов. Смесь можно продувать при низком давлении через поглощающую ячейку спектроскопа и по выходному сигналу определять и контролировать относительное содержание данной компоненты. Малейшие изменения в содержании можно легко обнаружить, так как спектроскоп работает при постоянных условиях и неизменной настройке. Чтобы устранить влияние возможной нестабильности мощности клистрона на выходной сигнал спектроскопа, можно использовать мостовую схему, в одно из плеч которой включена поглощающая ячейка, через которую пропускается исследуемый газ, а во второе плечо — отрезок волновода, содержащий известную смесь газов.

Приложения

I. ИНТЕНСИВНОСТИ КОМПОНЕНТ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ И ПОПРАВКИ К ЭНЕРГИИ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ЯДЕРНЫМ КВАДРУПОЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Интенсивности отдельных линий сверхтонкой структуры вычислены по формулам (6.6) и выражены в процентах от полной интенсивности всего перехода (суммы интенсивностей всех сверхтонких компонент). Таблица составлена для значений момента J в пределах от 0 до 10 и ядерного спина I, равного $^1/_2$, 1, $^3/_2$, 2, $^5/_2$, 3, $^7/_2$, 4, $^9/_2$ и $^{11}/_2$. Величина F равна $\mathbf{I}+\mathbf{J}$. Приведенные данные можно использовать также и для нахождения относительных интенсивностей переходов между компонентами атомной тонкой структуры, если заменить I, J и F на S, L и J соответственно. В этом случае данные соответствуют выражениям (5.17) и (5.18). Для значений $J > 10$ почти вся интенсивность перехода сосредоточена в компонентах, для которых $\Delta F = \Delta J$, т. е. $J+1 \leftarrow J$, $F+1 \leftarrow F$ или же $J \leftarrow J$, $F \leftarrow F$. Приближенные выражения для интенсивностей переходов с большими J имеют следующий вид:

для переходов $J+1 \leftarrow J$, $F+1 \leftarrow F$ интенсивность пропорциональна F

$F \leftarrow F$ интенсивность равна $\sim 1/2\,J^2$ от полной интенсивности

$F-1 \leftarrow F$ интенсивность равна $\sim 1/10\,J^4$ от полной интенсивности

для переходов $J \leftarrow J$, $F \leftarrow F$ интенсивность пропорциональна F

$F \pm 1 \leftarrow F$ интенсивность равна $\sim 1/2\,J^2$ от полной интенсивности

В таблице приведено также значение функции Казимира

$$f(I, J, F) = \frac{^3/_4 C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)(2J-1)(2J+3)}$$

для значений вращательного момента J от 0 до 10, ядерного спина $I = 1$, $^3/_2$, 2, $^5/_2$, 3, $^7/_2$, 4, $^9/_2$ и $^{11}/_2$ и для всех возможных значений F. При этом

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1).$$

Энергия взаимодействия, обусловленного ядерным квадрупольным моментом, в случае линейной молекулы равна соответствующей величине, взятой из данной таблицы и умноженной на $-eqQ$. Для молекулы типа симметричного волчка соответствующий множитель равен $eqQ\{[3K^2/J(J+1)] - 1\}$ [ср. с выражением (6.4)]. Если $J > 10$, то наиболее сильные компоненты сверхтонкой структуры рассматриваемого перехода (отвечающие $\Delta F = \Delta J$) соответствуют такому изменению квадрупольной энергии, которое составляет очень малую часть от постоянной квадрупольной связи, причем последняя обычно меньше $eqQ/4J^2$. Для остальных значительно более слабых компонент изменение энергии больше и приближенно равно

$$\Delta W_Q\,(\Delta F = \Delta J \pm 1) = \mp \frac{3[2(F-J)+1]}{8I(2I-1)}\left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1\right] eqQ + \text{члены порядка } eqQ/2J.$$

$I = \frac{1}{2}$

J	F	$f(I,J,F)$	$J+1 \leftarrow J$			$J \leftarrow J$	
			$F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$	$F-1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F+1$ or $F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$
0	1/2	0	66 7	33 3			
1	3/2	0	60 0	6 66			55 6
	1/2	0	33 4			11 1	22 2
2	5/2	0	57 1	2 86			56 0
	3/2	0	40 0			4 00	36 0
3	7/2	0	55 6	1 59			55 1
	5/2	0	42 9			2 04	40 8
4	9/2	0	54 5	1 01			54 3
	7/2	0	44 4			1 23	43 2
5	11/2	0	53 8	0 699			53 7
	9/2	0	45 5			0 826	44 6
6	13/2	0	53 3	0 513			53 3
	11/2	0	46 2			0 592	45 6
7	15/2	0	52 9	0 392			52 9
	13/2	0	46 7			0 444	46 2
8	17/2	0	52 6	0 310			52 6
	15/2	0	47 1			0 346	46 7
9	19/2	0	52 4	0 251			52 4
	17/2	0	47 4			0 277	47 1
10	21/2	0	52 2	0 207			52 2
	19/2	0	47 6			0 227	17 4

$I = 1$

J	F	$f(I,J,F)$	$J+1 \leftarrow J$			$J \leftarrow J$	
			$F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$	$F-1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F+1$ or $F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$
0	1	0	55 5	33 3	11.1		
1	2	0 050000	46 6	8 33	0 556		41 7
	1	−0 250000	25 0	8.33		13 9	8 33
	0	0 500000	11 1			11 1	0
2	3	0 071429	42 9	3 70	0 106		41 5
	2	−0 250000	29 6	3 70		5 19	23 1
	1	0 250000	20.0			5 00	15 0
3	4	0 083333	40 7	2 08	0 033		40 2
	3	−0 250000	31 3	2 08		2 68	28 0
	2	0 200000	23 8			2 65	21 2
4	5	0 090909	39 4	1 33	0 013		39 1
	4	−0 250000	32 0	1.33		1 63	30 1
	3	0 178571	25 9			1 62	24 3
5	6	0 096154	38 5	0 926	0.006		38 3
	5	−0 250000	32 4	0 926		1 09	31 1
	4	0 166667	27 3			1 09	26 2
6	7	0. 100000	37 8	0 680	0 003		37 7
	6	−0 250000	32 7	0 680		0 785	31 8
	5	0. 159091	28 2			0 783	27.4
7	8	0 102941	37 3	0 521	0.002		37 2
	7	−0 250000	32 8	0 521		0 590	32 2
	6	0 153846	28 9			0.590	28.3
8	9	0 105263	36 8	0 412	0 001		36 8
	8	−0 250000	32 9	0.412		0 460	32 4
	7	0.150000	29 4			0.460	29.0
9	10	0 107143	36 5	0 333	0 001		36 5
	9	−0 250000	33 0	0.333		0.368	32 6
	8	0 147059	29.8			0.368	29.5
10	11	0 108696	36 2	0.275	0 001		36.2
	10	−0 250000	33 1	0 275		0 302	32.7
	9	0 144737	30 2			0 302	29 9

$$I = \frac{3}{2}$$

J	F	$f(I,J,F)$	$J+1 \leftarrow J$			$J \leftarrow J$	
			$F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$	$F-1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F+1$ or $F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$
0	3/2	0	50 0	33 3	16.7		
1	5/2	0 050000	40 0	9.0	1 00		35.0
	3/2	−0 200000	21 0	10.7	1.67	15 0	4 44
	1/2	0 250000	8 33	8 33		13.9	2 78
2	7/2	0 071429	35 7	4 08	0 204		34 3
	5/2	−0 178571	24 5	5 22	0.286	5.71	17 3
	3/2	0	16 0	4.00		7 00	8 00
	1/2	0 250000	10 0			5.00	5.00
3	9/2	0 083333	33 3	2.31	0 067		32.7
	7/2	−0 166667	25 5	3 02	0 085	2 98	21.8
	5/2	−0 050000	19 1	2.30		3.83	14.7
	3/2	0.200000	14.3			2.86	11.4
4	11/2	0 090909	31 8	1.49	0 028		31.5
	9/2	−0 159091	25 8	1 96	0.034	1 82	23.6
	7/2	−0 071429	20 7	1.48		2 38	18.1
	5/2	0 178571	16.7			1 79	14.9
5	13/2	0 096154	30 8	1 04	0.013		30.6
	11/2	−0 153846	25 9	1 37	0.016	1 22	24.4
	9/2	−0 083333	21 7	1 03		1 61	19.9
	7/2	0 166667	18.2			1.21	17.0
6	15/2	0 100000	30 0	0 762	0.007		29.9
	13/2	−0 150000	25 9	1 01	0.008	0.879	24.9
	11/2	−0 090909	22 3	0.761		1 16	21.0
	9/2	0.159091	19 2			0.874	18.4
7	17/2	0.102941	29 4	0 584	0 004		29.3
	15/2	−0 147059	25 9	0 775	0.005	0 662	25.1
	13/2	−0.096154	22.8	0.583		0 877	21.8
	11/2	0.153846	20.0			0.659	19.3
8	19/2	0 105263	28 9	0.462	0.003		28 9
	17/2	−0.144737	25.9	0 613	0 003	0 516	25.3
	15/2	−0 100000	23.1	0 461		0 685	22 3
	13/2	0.150000	20.6			0.515	20.1
9	21/2	0 107143	28 6	0.374	0 002		28 5
	19/2	−0 142857	25.8	0.497	0.002	0.414	25 4
	17/2	−0 102941	23.3	0.374		0.549	22 7
	15/2	−0 147059	21.1			0.413	20 6

$I = 3$

J	F	$f(I,J,F)$	$J+1 \leftarrow J$			$J \leftarrow J$	
			$F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$	$F-1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F+1$ or $F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$
10	23/2	0 108696	28 3	0 309	0 001		28 2
	21/2	−0 141304	25 8	0 411	0 001	0 339	25 4
	19/2	−0 105263	23 5	0 309		0 450	23 0
	17/2	0 144737	21 4			0 338	21 1
			$I = 2$				
0	2	0	46 7	33 3	20 0		
1	3	0 050000	36 0	9 33	1 33		31 1
	2	−0 175000	18 7	11 7	3 00	15 6	2 78
	1	0 175000	7 00	9 00	4 00	15 0	5 00
2	4	0 071429	31 4	4 29	0 286		
	3	−0 142857	21 4	6 00	0 571	6 00	30 0
	2	−0 053571	13 7	5 71	0.571	8 00	14 0
	1	0 125000	8 00	4 00		7 00	5 00
	0	0 250000	4 00			4.00	1 00
3	5	0 083333	28 9	2 44	0 095		28 3
	4	−0 125000	22 0	3 54	0 179	3 14	18 1
	3	−0 091667	16 4	3 47	0 159	4 46	11 3
	2	0 050000	11 9	2 38		4 28	7 14
	1	0 200000	8 57			2 86	5 71
4	6	0 090909	27 3	1 58	0 040		27 0
	5	−0 113636	22 1	2 31	0 073	1 93	19 7
	4	−0 105519	17 6	2 29	0 061	2 80	14 5
	3	0 017857	14 0	1 56		2 75	11 0
	2	0 178571	11 0			1 85	9 26
5	7	0 096154	26 1	1.10	0.020		26 0
	6	−0 105769	22 0	1.62	0 035	1 30	20 4
	5	−0 112179	18 4	1 62	0.028	1 91	16 2
	4	0	15 3	1.09		1 89	13 2
	3	0 166667	12 7			1 27	11 5
6	8	0 100000	25 3	0 810	0 011		25 2
	7	−0 100000	21 9	1.20	0 019	0 934	20 8
	6	−0 115909	18 8	1.20	0.015	1 38	17 2
	5	−0 011364	16 1	0 806		1 37	14 6
	4	0 159091	13 8			0 923	12 9
7	9	0 102941	24 7	0 621	0 007		24 6
	8	−0 095588	21 7	0 924	0 011	0 704	20 9
	7	−0 118212	19 1	0 922	0 008	1 04	17 9
	6	−0 019231	16 7	0.619		1 04	15 6
	5	0 153846	14 7			0 698	14 0

$I = 2$

J	F	$f(I,J,F)$	$J+1 \leftarrow J$			$J \leftarrow J$	
			$F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$	$F-1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F+1$ or $F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$
8	10	0 105263	24 2	0 491	0 004		24 2
	9	−0 092105	21 6	0 732	0 007	0 549	21 0
	8	−0 119737	19 3	0 731	0 005	0 817	18 4
	7	−0 025000	17 2	0 490		0 815	16 3
	6	0 150000	15 3			0 546	14 7
9	11	0 107143	23 8	0 398	0 003		23 8
	10	−0 089286	21 5	0 594	0 005	0 440	21 0
	9	−0 120798	19 4	0 594	0 003	0 656	18 7
	8	−0 029412	17 5	0 398		0 655	16 8
	7	0 147059	15 8			0 439	15 4
10	12	0 108696	23 5	0 329	0 002		23 4
	11	−0 086957	21 4	0 492	0 003	0 361	21 0
	10	−0 121568	19 5	0 492	0 002	0 538	18 9
	9	−0 032895	17 8	0 329		0 538	17 2
	8	0 144737	16 2			0 360	15 8

$I = \frac{5}{2}$

0	5/2	0	44 4	33 3	22 2		
1	7/2	0 050000	33 3	9 52	1 59		28 6
	5/2	−0 160000	17 1	12 2	4 00	15 9	1 90
	3/2	0 140000	6 22	9 33	6 67	15 6	6 67
2	9/2	0 071429	28 6	4 41	0 353		27 2
	7/2	−0 121428	19 4	6 45	0 816	6 17	11 9
	5/2	−0 071429	12 2	6 61	1 14	8 57	3 43
	3/2	0 071429	6 86	5 42	1 06	8 00	0 148
	1/2	0 200000	2 96	3 70		5 19	1 48
3	11/2	0 083333	25 9	2 53	0 120		25 3
	9/2	−0 100000	19 7	3 85	0 265	3 25	15 7
	7/2	−0 100000	14 6	4 16	0 340	4 85	9 10
	5/2	−0 006667	10 4	3 63	0 265	5 10	4 90
	3/2	0 110000	7 14	2 38		4 29	2 59
	1/2	0 200000	4 76			2 65	2 12
4	13/2	0 090909	24 2	1 63	0 052		23.9
	11/2	−0 086364	19 6	2 53	0 110	1 99	17 2
	9/2	−0 107792	15 6	2 79	0 135	3 06	12 1
	7/2	−0 037662	12 3	2 46	0 096	3 33	8 57
	5/2	0 071429	9 52	1 59		2 91	6 35
	3/2	0 178571	7 41			1 85	5 56

$$I=\frac{5}{2}$$

J	F	$f(I,J,F)$	$J+1 \leftarrow J$			$J \leftarrow J$	
			$F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$	$F-1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F+1$ or $F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$
5	15/2	0 096154	23 1	1 13	0 026		22 9
	13/2	−0 076923	19 4	1 79	0 054	1 35	17 8
	11/2	−0 110256	16 1	1 98	0 064	2 11	13 8
	9/2	−0 053846	13 4	1 76	0 043	2 31	10 8
	7/2	0 050000	11 0	1 12		2 04	8 77
	5/2	0 166667	9 09			1 31	7 79
6	17/2	0 100000	22 2	0 840	0 014		22 1
	15/2	−0 070000	19 2	1 32	0 029	0 970	18 0
	13/2	−0 110909	16 4	1 48	0 034	1 53	14 7
	11/2	−0 063636	14 1	1 31	0 022	1 69	12 2
	9/2	0 036364	12 0	0 832		1 50	10 4
	7/2	0 159091	10 3			0 950	9 31
7	19/2	0 102941	21 6	0 645	0 009		21 5
	17/2	−0 064705	19 0	1 02	0 017	0 731	18 1
	15/2	−0 110859	16 6	1 14	0 020	1 15	15 3
	13/2	−0 070136	14 5	1 01	0 013	1 29	13 1
	11/2	0 026923	12 7	0 641		1 14	11 5
	9/2	0 153846	11 1			0 722	10 4
8	21/2	0 105263	21 1	0 511	0 005		21 0
	19/2	−0 062526	18 8	0 809	0 011	0 571	18 1
	17/2	−0 110526	16 7	0 906	0 012	0 903	15 7
	15/2	−0 074737	14 9	0 806	0 008	1 01	13 8
	13/2	0 020000	13 2	0 508		0 897	12 3
	11/2	0 150000	11 8			0 566	11 2
9	23/2	0 107143	20 6	0 414	0 004		20 6
	21/2	−0 057143	18 6	0 658	0 007	0 458	18 1
	19/2	−0 110084	16 8	0 737	0 008	0 726	16 0
	17/2	−0 078151	15 1	0 656	0 005	0 813	14 3
	15/2	0 014706	13 6	0 413		0 722	12 9
	13/2	0 147059	12 3			0 455	11 8
10	25/2	0 108696	20 3	0 343	0 003		20 3
	23/2	−0 054348	18 5	0 545	0 005	0 375	18 1
	21/2	−0 109610	16 8	0 611	0 005	0 596	16 2
	19/2	−0 080778	15 3	0 543	0 003	0 668	14 6
	17/2	0 010526	13 9	0 342		0 594	13 3
	15/2	0 144737	12 7			0 373	12 3

$I = 3$

J	F	$f(I,J,F)$	$J+1 \leftarrow J$			$J \leftarrow J$	
			$F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$	$F-1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F+1$ or $F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$
0	3	0	42.9	33 3	23.8		
1	4	0.050000	31 4	9.64	1 79		26 8
	3	−0.150000	16 1	12.5	4.76	16.1	1 39
	2	0.120000	5 71	9 52	8.57	15.9	7 94
2	5	0.071429	26 5	4 49	0 408		25 1
	4	−0.107142	18 0	6 73	1 02	6 29	19 5
	3	−0.078571	11 2	7 14	1 63	8.93	2 50
	2	0.042857	6 12	6 12	2 04	8 57	0 00
	1	0.171429	2 45	4 08	2.04	5 71	2 86
3	6	0.083333	23 8	2 58	0 142		23 2
	5	−0.083333	18 1	4 05	0 340	3 32	14 0
	4	−0.100000	13.3	4.59	0 510	5 10	7 65
	3	−0.033333	9 35	4 37	0 567	5 61	3 57
	2	0 063333	6 24	3 54	0 425	5 10	1 28
	1	0.150000	3 83	2.30		3 83	0 255
	0	0.200000	2 05			2 04	0
4	7	0 090909	22.1	1.67	0.062		21 8
	6	−0.068182	17 8	2.68	0 114	2 04	15 4
	5	−0 103246	14.1	3 11	0.208	3 24	10 5
	4	−0.061039	11.0	3.04	0.216	3 71	7 00
	3	0 019481	8.44	2 52	0.144	3 57	4 63
	2	0.107143	6.35	1.59		2 91	3 24
	1	0.178571	4 76			1.79	2 98
5	8	0.096154	20 9	1 17	0.031		20 7
	7	−0.057692	17.5	1.90	0.071	1 38	15 9
	6	−0 102564	14.6	2 23	0.100	2.23	12 1
	5	−0.074571	12 0	2 20	0 100	2 60	9 14
	4	−0.003846	9.80	1.84	0.062	2 55	7 03
	3	0.083333	7.95	1.14		2 11	5.68
	2	0.166667	6.49			1.30	5.19
6	9	0.100000	20.0	0.862	0.017		19.9
	8	−0.050000	17 2	1 41	0 039	0 994	16.1
	7	−0.100909	14.8	1 67	0.054	1 62	13 0
	6	−0.081818	12.6	1.65	0.052	1.91	10 5
	5	−0.018182	10.7	1.38	0.031	1 88	8.63
	4	0.068182	9.04	0.848		1 57	7 36
	3	0.159091	7 69			0 962	6 73

$I = 3$

J	F	$f(I,J,F)$	$J+1 \leftarrow J$			$J \leftarrow J$	
			$F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$	$F-1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F+1$ or $F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$
7	10	0.102941	19 3	0 662	0 011		19.3
	9	−0.044118	17 0	1 09	0 023	0,750	16 1
	8	−0.099095	14.9	1-29	0-032	1 23	13.5
	7	−0 086425	13 0	1.28	0 030	1 45	11,4
	6	-0.027828	11.3	1 07	0.018	1 44	9 73
	5	0.057692	9 82	0 655		1. 20	8,54
	4	0 153846	8 57			0.735	7-84
8	11	0.105263	18.8	0 524	0,007		18, 7
	10	−0 039474	16 8	0-863	0 015	0-586	16 1
	9	−0.097368	14 9	1-03	0 020	0 963	13.9
	8	−0 089474	13 2	1 02	0.018	1 14	12-0
	7	−0 034737	11-7	0 856	0-011	1 14	10 5
	6	0.050000	10.4	0-520		0, 950	9.40
	5	0 150000	9 24			0.578	8 67
9	12	0-107143	18 4	0, 425	0 004		18.3
	11	−0 035714	16.6	0-702	0 010	0 470	16 1
	10	−0 095798	14.9	0-837	0 013	0, 775	14 1
	9	−0 091597	13.4	0 834	0 012	0 922	12 4
	8	−0 039916	12 1	0 697	0 007	0 919	11 1
	7	0.044118	10 9	0 423		0, 768	10 0
	6	0 147059	9.77			0 465	9.31
10	13	0 108696	18 0	0 352	0 003		18 0
	12	−0.032609	16.4	0 582	0 007	0 385	16 0
	11	−0 094394	14.9	0 694	0 009	0. 636	14.3
	10	−0.093135	13.6	0 693	0 008	0. 759	12.8
	9	−0.043936	12 3	0.579	0 004	0-757	11 4
	8	0 039474	11 2	0 350		0.632	10 5
	7	0 144737	10 2			0. 383	9 82

$$I=\frac{7}{2}$$

J	F	$f(I,J,F)$	$J+1\leftarrow J$			$J\leftarrow J$	
			$F+1\leftarrow F$	$F\leftarrow F$	$F-1\leftarrow F$	$F\leftarrow F+1$ or $F+1\leftarrow F$	$F\leftarrow F$
0	7/2	0	41 7	33 3	25 0		
1	9/2	0 050000	30 0	9 72	1 94		25 5
	7/2	−0 142857	15 3	12.7	5.36	16.2	1 06
	5/2	0 107143	5.36	9 64	10.0	16 1	8.93
2	11/2	0 071429	25.0	4.55	0 455		23 6
	9/2	−0 099939	16 9	6.93	1 19	6 36	9 47
	7/2	−0 081633	10.5	7.48	2.04	9 17	1 90
	5/2	0 025510	5.61	6.53	2.86	3.93	0.071
	3/2	0 153061	2.14	4.29	3.57	6.00	4.00
3	13/2	0 083333	22.2	2 62	0 160		21 6
	11/2	−0 071429	16 8	4.20	0.406	3.37	12 8
	9/2	−0 097619	12 3	4.89	0 661	5 28	6 62
	7/2	−0 047619	8.60	4 84	0.850	5 95	2 72
	5/2	0 035714	5 61	4.21	0 893	5.61	0 638
	3/2	0.119048	3 27	3.17	0.694	4.46	0
	1/2	0 178571	1.49	2.08		2.68	0.893
4	15/2	0 090909	20.5	1.70	0 071		20 1
	13/2	−0 055195	16.5	2.78	0 175	2 07	14.0
	11/2	−0 097403	13.1	3.34	0.275	3 37	9 32
	9/2	−0.071892	10.1	3.43	0 337	3 98	5.90
	7/2	−0 009276	7.66	3.13	0.325	4.01	3 53
	5/2	0.065399	5.63	2.49	0.212	3.57	2.02
	3/2	0.132653	4.00	1.56		2.75	1.19
	1/2	0.178571	2.78			1.62	1.16
5	17/2	0.096154	19.2	1.19	0.036		19 1
	15/2	−0.043956	16.1	1.97	0.087	1.40	14 5
	13/2	−0.094322	13.4	2 40	0.134	2.32	10.8
	11/2	−0.082418	11.0	2 50	0.159	2.80	7 95
	9/2	−0.032051	8 90	2.32	0.146	2 89	5 82
	7/2	0.036630	7.14	1.86	0.087	2 65	4.33
	5/2	0.107143	5 68	1.14		2.11	3.41
	3/2	0.166667	4.55			1.27	3.27
6	19/2	0.100000	18.3	0.877	0.020		18.2
	17/2	−0.035174	15.8	1.47	0.048	1.01	14.6
	15/2	−0.090909	13.5	1.80	0.073	1.69	11.6
	13/2	−0.087662	11.5	1.89	0.085	2.06	9.25
	11/2	−0 045455	9.70	1.76	0.075	2.16	7.38
	9/2	0 018831	8 15	1.42	0.043	2.00	6.01
	7/2	0.090909	6 84	0.855		1.60	5.13
	5/2	0.159091	5 77			0.962	4.81

J	F	$f(I,J,F)$	$J+1 \leftarrow J$			$J \leftarrow J$	
			$F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$	$F-1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F+1$ or $F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$
7	21/2	0 102941	17 6	0 674	0 012		17 6
	19/2	−0 029412	15 5	1.14	0 029	0 764	14 6
	17/2	−0 087750	13 6	1.40	0 043	1 28	12 1
	15/2	−0 090498	11 8	1 48	0 049	1 58	10 1
	13/2	−0 054137	10 2	1 38	0 042	1 66	8 46
	11/2	0 006787	8 87	1 11	0 023	1 55	7 21
	9/2	0 079670	7 67	0 663		1 24	6 35
	7/2	0 153846	6 67			0 741	5 93
8	23/2	0 107563	17 1	0 534	0 008		17 1
	21/2	−0 021436	15 3	0 903	0 018	0 600	14 6
	19/2	−0 084962	13 6	1 12	0 027	1 01	12 5
	17/2	−0 09 105	12 0	1 18	0 030	1 24	10 7
	15/2	−0 060150	10 6	1 10	0 026	1 31	9 23
	13/2	−0 001880	9 39	0 889	0 014	1 23	8 08
	11/2	0 071429	8 29	0 528		0 985	7 25
	9/2	0 150000	7 35			0 585	6 77
	25/2	0 107143	16 7	0 433	0 005		16 6
	23/2	−0 020408	15 0	0 734	0 012	0 479	14 5
	21/2	−0 082533	13 5	0 910	0 018	0 810	12 7
	19/2	−0 093037	12 2	0 965	0 020	1 00	11 1
	17/2	−0 064526	10 9	0 903	0 017	1 06	9 79
	15/2	−0 008403	9 79	0 727	0 009	0 993	8 73
	13/2	0 065126	8 78	0 430		0 798	7 94
	11/2	0 147059	7 89			0 472	7 42
0	27/2	0 018696	16 3	0 359	0 004		16 3
	25/2	−0 017081	14 9	0 609	0 008	0 392	14 4
	23/2	−0 080418	13 5	0 756	0 012	0 666	12 8
	21/2	−0 093576	12 3	0 802	0 013	0 826	11 4
	19/2	−0 067833	11 1	0 752	0 011	0 876	10 2
	17/2	−0 013485	10 1	0 604	0 006	0 820	9 24
	15/2	0 060150	9 17	0 357		0 659	8 48
	13/2	0 144737	8 33			0 389	7 94

$I = 4$

J	F	$f(I,J,F)$	$J+1 \leftarrow J$			$J \leftarrow J$	
			$F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$	$F-1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F+1$ or $F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$
0	4	0	10 7	33 3	25 9		
1	5	0 050000	28 9	9 78	2 07		24 4
	4	−0 137500	14 7	12 8	5 83	16 3	0 833
	3	0 098214	5 09	9 72	11 1	16 2	9 72
2	6	0 071429	23 8	4 59	0 494		22 5
	5	−0 089286	16 0	7 06	1 33	6 42	8 69
	4	−0 082908	9 90	7 71	2 38	9 33	1 50
	3	0 014031	5 24	6 79	3 53	9 17	0 216
	2	0 140306	1 94	4 41	4 76	6 17	4 94
3	7	0 083333	21 0	2 65	0 176		20 4
	6	−0 062500	15 9	4 30	0 463	3 40	11 8
	5	−0 094643	11 6	5 09	0 794	5 40	5 87
	4	−0 055952	8 02	5 16	1 10	6 19	2 14
	3	0 017857	5 16	4 63	1 32	5 95	0 309
	2	0 098214	2 91	3 64	1 39	4 85	0 110
	1	0 163690	1 21	2 31	1 23	2 98	1 79
4	8	0 090909	19 2	1 72	0 079		18 9
	7	−0 045455	15 5	2 86	0 202	2 10	13 0
	6	−0 091721	12 2	3 50	0 337	3 46	8 43
	5	−0 077110	9 43	3 70	0 449	4 17	5 09
	4	−0 026670	7 07	3 54	0 505	4 32	2 78
	3	0 028729	5 11	3 06	0 471	4 01	1 30
	2	0 102389	3 50	2 36	0 314	3 33	0 463
	1	0 151786	2 22	1 48		2 38	0 093
	0	0 178571	1 23			1 23	0
5	9	0 096154	17 9	1 20	0 040		17.8
	8	−0 033654	15 0	2 03	0 102	1 42	13.4
	7	−0 086767	12 5	2 53	0 167	2 39	9 32
	6	−0 085165	10 2	2 73	0 216	2 94	7 05
	5	−0 048077	8 22	2 66	0 233	3 14	4 74
	4	0 008913	6 53	2 30	0 204	3 03	3 41
	3	0 [illegible]68	5 10	1 85	0 121	2 65	2 38
	2	0 125000	3 93	1 12		2 04	1 56
	1	0 166667	3 03			1 21	1 12

$I = 4$

J	F	$f(I,J,F)$	$J+1 \leftarrow J$			$J \leftarrow J$	
			$F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$	$F-1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F+1$ or $F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$
6	10	0 100000	17 0	0 889	0 023		16 9
	9	−0 025000	14 7	1 52	0 057	1 03	13 5
	8	−0 081981	12 5	1 90	0 092	1 71	10 6
	7	−0 088474	10 6	2 07	0 116	2 17	8 29
	6	−0 060065	8 95	2 04	0 122	2 35	6 45
	5	−0 010389	7 47	1 83	0 013	2 31	5 01
	4	0 048864	6 20	1 44	0 057	2 05	4 04
	3	0 107955	5 13	0 855		1 60	3 43
	2	0 159091	4 27			0 950	3 32
7	11	0 102941	16 3	0 683	0 014		16 3
	10	−0 018382	14 3	1 17	0 034	0 774	13 5
	9	−0 077771	12 5	1 48	0 054	1 32	11 1
	8	−0 090417	10 9	1 62	0 068	1 67	9 11
	7	−0 067469	9 44	1 60	0 070	1 82	7 50
	6	−0 022503	8 13	1 44	0 057	1 80	6 23
	5	0 034947	6 99	1 13	0 031	1 61	5 28
	4	0 096154	6 00	0 667		1 26	4 67
	3	0 153846	5 19			0 741	4 44
8	12	0.105263	15 8	0 541	0 009		15 7
	11	−0 013158	14 1	0 932	0 022	0 605	13 4
	10	−0 074154	12 5	1 18	0 034	1 04	11 4
	9	−0 090132	11 1	1 30	0 042	1 32	9 66
	8	−0 072368	9 78	1.29	0 043	1 44	8.24
	7	−0 031015	8 61	1 16	0 034	1 43	7 09
	6	0 024906	7 57	0 911	0 018	1 28	6 21
	5	0 087500	6 66	0 533		1 01	5 60
	4	0.150000	5 88			0 588	5 29
9	13	0 107143	15 3	0 440	0 006		15 3
	12	−0 008929	13 8	9 759	0 015	0 486	13 3
	11	−0 071053	12 5	0 965	0 023	0 838	11 5
	10	−0 090036	11 2	1 06	0 028	1 06	10 0
	9	−0 075780	10 0	1 06	0 028	1 17	8 78
	8	−0 037290	8 97	0 953	0 022	1 16	7 73
	7	0 017332	8 01	0 747	0.011	1 05	6 91
	6	0 080882	7.17	0.434		0 819	6 31
	5	0 147059	6.43			0 477	5 96

$I = 4$

J	F	$f(I,J.F)$	$J+1 \leftarrow J$			$J \leftarrow J$	
			$F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$	$F-1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F+1$ or $F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$
10	14	0 108696	15 0	0 364	0 004		14 9
	13	−0 005435	13 6	0 630	0 010	0 399	13.2
	12	−0 068384	12 4	0 802	0 016	0 689	11 7
	11	−0 089715	11 3	0 885	0 019	0 877	10.3
	10	−0 078253	10 2	0 882	0.019	0 966	9 18
	9	−0 042089	9 24	0 795	0 015	0 962	8 22
	8	0 001142	8 37	0 622	0.007	0 866	7 45
	7	0 075658	7 58	0 361		0 678	6 87
	6	0.144737	6.88			0 393	6 49
				$I = \frac{9}{2}$			
0	9/2	0	40.0	33 3	26 7		
1	11/2	0 050000	28 0	9 82	2 18		23.6
	9/2	−0 133333	14 2	12 9	6 22	16 4	0 673
	7/2	0 091667	4 89	9 78	12 0	16 3	10 4
2	13/2	0 071429	22 9	4 62	0 527		21 5
	11/2	−0 083333	15 4	7 16	1 45	6 46	8 08
	9/2	−0 083333	9 45	7 88	2 67	9 45	1.21
	7/2	0 005952	4 95	6 97	4 08	9 33	0 38
	5/2	0 130952	1 79	4.49	5.71	6 29	5 71
3	15/2	0 083333	20 0	2 67	0 190		19 4
	13/2	−0 055556	15 1	4 38	0 513	3 43	11 1
	11/2	−0 091667	11 0	5 24	0 909	5 50	5 29
	9/2	−0 061111	7.58	5 39	1 32	6 36	1 73
	7/2	0 005556	4 81	4 91	1 70	6 19	0 13
	5/2	0 083333	2 65	3 92	2 00	5.10	0 32
	3/2	0 152777	1 05	2 44	2 22	3 14	2 57
4	17/2	0 090909	18 2	1 73	0 086		17 9
	15/2	−0 037379	14 6	2 92	0 226	2.12	12 1
	13/2	−0 086580	11 5	3 62	0 392	3 53	7 72
	11/2	−0 079545	8 88	3 91	0 551	4 31	4 48
	9/2	−0 037879	6 61	3 83	0 6[illegible]	4 55	2 25
	7/2	0 020563	4 71	3 45	0 727	4 32	0 85
	5/2	0 081169	3 15	2 84	0 679	3 71	0 15
	3/2	0.132576	1 89	2 07	0.485	2 80	0 01
	1/2	0 166667	0 889	1 33		1 6[illegible]	0 59

$$I=\frac{9}{2}$$

J	F	(J, F)	$J+1 \leftarrow J$			$J \leftarrow J$	
			$F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$	$F-1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F+1$ or $F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$
5	11/2	0 096131	16 9	1.21	0 044		16 7
	17/2	−0 025641	14 2	2 08	0 115	1 44	12 5
	15/2	−0 080128	11 7	2 63	0 196	2 14	9 05
	13/2	−0 085470	9 57	2 89	0 269	3 06	6 3[illegible]
	11/2	−0 057692	7 68	2 91	0 318	3 33	4 28
	9/2	−0 010684	6 05	2 71	0 326	3 31	2 76
	7/2	0 043803	4 66	2 33	0 280	3 03	1 70
	5/2	0 096154	3 50	1 79	0 168	2 55	1 02
	3/2	0 138889	2 55	1 09		1 89	0 655
	1/2	0 166667	1 82			1 09	0 727
6	21/2	0 100000	16 0	0 898	0 025		15 9
	19/2	−0 016667	13 8	1 55	0 065	1 04	12 6
	17/2	−0 074242	11 8	1 98	0 109	1 78	9 80
	15/2	−0 087121	9 95	2 21	0 147	2 26	7 54
	13/2	−0 068182	8 35	2 25	0 169	2 51	5 73
	11/2	−0 028788	6 94	2 12	0 168	2 54	4 32
	9/2	0 021212	5 71	1 85	0 137	2 38	3 26
	7/2	0 073485	4 65	1 43	0 075	2 05	2 53
	5/2	0 121212	3 77	0 848		1 57	2 12
	3/2	0 159091	3 08			0 923	2 15
7	23/2	0 102941	15 3	0 691	0 015		15 2
	21/2	−0 009804	13 4	1 20	0 039	0 783	12 5
	19/2	−0 069193	11 7	1 54	0 065	1 36	10 2
	17/2	−0 087104	10 2	1 73	0 087	1 74	8 32
	15/2	0 071284	8 79	1 78	0 098	1 94	6 74
	13/2	−0 010347	7 55	1 69	0 095	1 98	5 47
	11/2	0 006222	6 45	1 48	0 075	1 88	4 48
	9/2	0 058069	5 49	1 14	0 039	1 64	3 77
	7/2	0 108974	4 67	0 667		1 26	3 34
	5/2	0 153846	4 00			0 735	3 27
8	25/2	0 105263	14 7	0 547	0 010		14 7
	23/2	−0 004386	13 1	0 956	0 025	0 612	12 4
	21/2	−0 064912	11 7	1 23	0 041	1 07	10 5
	19/2	−0 086404	10 3	1 39	0 054	1 37	8 85
	17/2	−0 078070	9 09	1 43	0 061	1 54	7 46
	15/2	−0 048246	7 99	1 37	0 058	1 59	6 32
	13/2	−0 004386	6 99	1 20	0 044	1 51	5 41
	11/2	0 046930	6 11	0 924	0 023	1 32	4 73
	9/2	0 100000	5 35	0 535		1 03	4 28
	7/2	0 150000	4 71			0 588	4 12

$$I = \frac{9}{2}$$

J	F	$f(I,J,F)$	$J+1 \leftarrow J$			$J \leftarrow J$	
			$F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$	$F-1 \leftarrow I$	$F \leftarrow F-1$ or $F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$
9	27/2	0 107143	11 3	0 444	0 007		14 2
	25/2	0	12 9	0 778	0 017	0 491	12 3
	23/2	−0 061275	11 6	1 01	0 027	0 859	10 7
	21/2	−0 085134	10 4	1 14	0 036	1 11	9 22
	19/2	−0 080532	9 31	1 18	0 040	1 25	7 98
	17/2	−0 053922	8 31	1 13	0 037	1 29	6 95
	15/2	−0 012255	7 41	0 987	0 028	1 23	6 11
	13/2	0 038515	6 59	0 760	0 014	1 08	5 46
	11/2	0 093137	5 88	0 437		0 831	5 01
	9/2	0.147059	5 26			0 478	4 78
10	29/2	0 108696	13 9	0 368	0 005		13 9
	27/2	−0 003623	12 7	0 646	0 012	0 403	12 2
	25/2	−0 058162	11 5	0 839	0 019	0 707	10 8
	23/2	−0 084382	10 5	0 950	0 025	0 916	9 48
	21/2	−0 082189	9 47	0 984	0 027	1 04	8 37
	19/2	−0 058162	8 56	0 942	0 025	1 07	7 43
	17/2	−0 018307	7 73	0 826	0 019	1 03	6 65
	15/2	0 031941	6 98	0 635	0 009	0 898	6 03
	13/2	0 087719	6 30	0 364		0 690	5 58
	11/2	0 144737	5 71			0 396	5 32

$$I = \frac{11}{2}$$

0	11/2	0	38 9	33 3	27 8		
1	13/2	0 05000	26 7	9 87	2 35		22 4
	11/2	−0 12727	13 5	13 1	6 82	16 5	0 466
	9/2	−0 08273	4 60	9 85	13 3	16 4	11 4
2	15/2	0 07143	21 4	4 66	0 582		20 1
	13/2	−0 07468	14 4	7 29	1 65	6 52	7 20
	11/2	−0 83117	8 79	8 09	3 12	9 62	0 839
	9/2	−0 00455	4 55	7 18	4 94	9 55	0 701
	7/2	0 11818	1 60	4 59	7 14	6 42	6 91
3	17/2	0 08333	18 5	2 70	0 214		18 0
	15/2	−0 04545	14 0	4 48	0 595	3 47	9 96
	13/2	−0 08636	10 1	5 45	1 10	5 62	4 15
	11/2	−0 06667	6 92	5 68	1 68	6 59	1 20
	9/2	−0 01000	4 33	5 26	2 31	6 49	0 010
	7/2	0 06364	2 31	4 23	2 98	5 40	0 806
	5/2	0 13788	0 860	2 58	3 70	3 32	3 83

$$^{*}I=\frac{11}{2}$$

J	F	$f(I,J,F)$	$J+1\leftarrow J$			$J\leftarrow J$	
			$F+1\leftarrow F$	$F\leftarrow F$	$F-1\leftarrow F$	$I\leftarrow F+1$ or $I'+1\leftarrow I$	$F\leftarrow F$
4	19/2	0 09091	16 7	1 75	0 098		16 4
	17/2	−0 02686	13 4	3 00	0 267	2 11	10 9
	15/2	−0 07804	10 5	3 79	0 485	3 62	6 69
	13/2	−0 08070	8 06	4 18	0 725	4 50	3 62
	11/2	−0 05077	5 94	4 20	0 964	4 84	1 55
	9/2	−0 00207	4 16	3 92	1 18	4 71	0 378
	7/2	0 05372	2 69	3 37	1 35	4 17	0
	5/2	0 10702	1 52	2 59	1 45	3 24	0 389
	3/2	0 15041	0 613	1 58	1 52	1 93	1 78
5	21/2	0 09615	15 4	1 23	0 051		15 2
	19/2	−0 01399	12 9	2 14	0 138	1 46	11 2
	17/2	−0 06935	10 6	2 76	0 247	2 51	7 92
	15/2	−0 08322	8 64	3 12	0 363	3 21	5 33
	13/2	−0 06748	6 89	3 25	0 471	3 58	3 35
	11/2	−0 03263	5 37	3 17	0 556	3 67	1 91
	9/2	0 01224	4 05	2 92	0 604	3 51	0 921
	7/2	0 05944	2 94	2 53	0 599	3 14	0 321
	5/2	0 10268	2 00	2 02	0 524	2 60	0 039
	3/2	0 13706	1 22	1 45	0 356	1 91	0 027
	1/2	0 15909	0 589	0 926		1 09	0 121
6	23/2	0 10000	14 4	0 911	0 029		14 3
	21/2	−0 00455	12 4	1 60	0 079	1 05	11 2
	19/2	−0 06182	10 6	2 09	0 139	1 84	8 60
	17/2	−0 08223	8 94	2 40	0 201	2 39	6 44
	15/2	−0 07521	7 47	2 53	0 256	2 72	4 69
	13/2	−0 04917	6 15	2 52	0 295	2 85	3 32
	11/2	−0 01157	5 00	2 38	0 311	2 81	2 26
	9/2	0 03116	3 99	2 13	0 293	2 62	1 48
	7/2	0 07355	3 11	1 78	0 235	2 31	0 938
	5/2	0 11116	2 37	1 34	0 134	1 88	0 589
	3/2	0 14050	1 76	0 806		1 37	0 407
	1/2	0 15909	1.28			0 783	0 499
7	25/2	0 10294	13 7	0 701	0 018		13 7
	23/2	0 00267	12 0	1 24	0 048	0 794	11 1
	21/2	−0 05551	10 5	1 63	0 084	1 40	8 98
	19/2	−0 08013	9 10	1 89	0 120	1 84	7 16
	17/2	−0 07896	7 83	2 02	0 151	2 11	5 64
	15/2	−0 05903	6 69	2 03	0 172	2 25	4 39
	13/2	−0 02664	5 66	1 94	0 176	2 25	3 39
	11/2	0 01267	4 75	1 76	0 160	2 14	2 61
	9/2	0 05407	3 95	1 48	0 123	1 92	2 03
	7/2	0 09350	3 26	1 12	0 064	1 61	1 63
	5/2	0 12762	2 68	0 655		1 20	1 43
	3/2	0 15385	2.22			0 698	1 52

$$I = \frac{11}{2}$$

J	F	$f(I,J,F)$	$J+1 \leftarrow J$			$J \leftarrow J$	
			$F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$	$F-1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F+1$ or $F+1 \leftarrow F$	$F \leftarrow F$
8	27/2	0 10526	13 2	0 556	0 012		13 1
	25/2	0 00837	11 7	0 989	0 031	0 621	11 0
	23/2	−0 05024	10 4	1 31	0 054	1.10	9 21
	21/2	−0 07775	9 19	1 52	0 076	1.45	7 64
	19/2	−0 08077	8 07	1 63	0 095	1 69	6.31
	17/2	−0 06531	7 06	1 66	0 106	1 81	5 19
	15/2	−0 03684	6 14	1 59	0 107	1 82	4 27
	13/2	0 01297	5 32	1 45	0 095	1.75	3 53
	11/2	0 04019	4 58	1 23	0 070	1 58	2 96
	9/2	0 08072	3 94	0 927	0 035	1 34	2 56
	7/2	0 11818	3 39	0 533		1 01	2 34
	5/2	0 15000	2 94			0 578	2 36
9	29/2	0 10714	12.7	0 452	0 008		12 7
	27/2	0 01299	11 5	0 807	0 021	0 499	10 9
	25/2	−0 04580	10 3	1 07	0 036	0 890	9 33
	23/2	−0 07540	9 23	1 25	0 051	1 18	7 97
	21/2	−0 08155	8 24	1 35	0 063	1 37	6 80
	19/2	−0 06952	7 33	1 37	0 069	1 48	5 79
	17/2	−0 01412	6 50	1 32	0 069	1 50	4 95
	15/2	−0 00970	5 75	1 21	0 060	1 44	4 26
	13/2	0 02983	5 07	1 02	0 043	1 32	3 71
	11/2	0 07105	4 47	0 771	0 021	1 11	3 31
	9/2	0 11096	3 95	0 439		0 837	3.07
	7/2	0 14706	3 51			0 477	3 03
10	31/2	0 10870	12 3	0 374	0 006		12 3
	29/2	0 01680	11 2	0 670	0 015	0 410	10.8
	27/2	−0 04202	10 2	0 892	0 025	0 733	9 40
	25/2	−0 07320	9 24	1 04	0 035	0 974	8 21
	23/2	−0 08178	8 35	1 13	0 043	1 14	7 16
	21/2	−0 07245	7 53	1 15	0 047	1 23	6 25
	19/2	−0 04951	6 78	1.11	0 046	1 25	5 47
	17/2	−0 01690	6 08	1 02	0 040	1 21	4 83
	15/2	0 02182	5 46	0 864	0 028	1 10	4 31
	13/2	0.06348	4 89	0 649	0 013	0 935	3 92
	11/2	0.10526	4 40	0 366		0 702	3 66
	9/2	0.14474	3 97			0 397	3 57

II. ПОПРАВКИ ВТОРОГО ПОРЯДКА К ЭНЕРГИИ ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛ И МОЛЕКУЛ ТИПА СИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

Величины, взятые из таблицы, следует умножить на $(eqQ)^2 \cdot 10^{-3}/B_0$ и прибавить к значению энергии ядерного квадрупольного взаимодействия в первом порядке, полученному из данных Приложения I [ср. выражение (6.9)]. Величина B_0 является вращательной постоянной. Данные получены только для спина I, равного $^3/_2$, $^5/_2$ и $^7/_2$, так как обычно именно эти значения спина соответствуют большой величине постоянной квадрупольной связи, когда существенна поправка второго порядка. (Данные этой таблицы вычислены Н. М. Макдермоттом.)

$I = \frac{3}{2}$

J	F	$K=0$	$K=1$	$K=2$	$K=3$
0	3/2	−10 417			
1	5/2	−6 000	−9 469		
	3/2	−2 250	−10 875		
	1/2	0	−11 719		
2	7/2	−4 100	−5 649	−7 289	
	5/2	−2 187	2.456	−3 887	
	3/2	10 417	5 208	−10 417	
	1/2	0	11 719	0	
3	9/2	−3 086	−3 852	−5 382	−5 376
	7/2	−1 929	0 217	3.472	−1 712
	5/2	6 000	3 447	−2 604	−7.324
	3/2	2 250	5.667	10.417	0
4	11/2	−2 465	−2 892	−3 909	−4 729
	9/2	−1 690	−0 594	1 857	3 155
	7/2	4.100	2 821	−0 461	−4 078
	5/2	2.187	3 566	6 492	7 324
5	13/2	−2 048	−2 308	−2 980	−3 738
	11/2	−1.494	−0 868	0 716	2 378
	9/2	3.086	2 372	0 444	−2 042
	7/2	1.929	2.611	4 278	5 790
6	15/2	−1 750	−1 920	−2 378	−2.970
	13/2	−1.333	−0 945	0 097	1 422
	11/2	2.465	2 029	0 818	−0 877
	9/2	1.690	2 075	3 080	4 263

$I = \frac{3}{2}$

J	F	$K=0$	$K=1$	$K=2$	$K=3$
7	17/2	−1 527	−1 644	−1 967	−2 417
	15/2	−1 202	−0 945	−0 233	0 756
	13/2	2 048	1 764	0 958	−0 223
	11/2	1 494	1 731	2 376	3 227
8	19/2	−1 353	−1 437	−1 673	−2 016
	17/2	−1 093	−0 915	−0 410	0 327
	15/2	1 750	1 554	0 993	0 147
	13/2	1 333	1 490	1 925	2 538
9	21/2	−1 215	−1 262	−1 440	−1 706
	19/2	−1 002	−0 873	−0 503	0 054
	17/2	1 527	1 386	0 981	0 357
	15/2	1 202	1 311	1 617	2 067
10	23/2	−1 102	−1 149	−1 285	−1 492
	21/2	−0 925	−0 828	−0 550	−0 122
	19/2	1 353	1 253	0 948	0 476
	17/2	1 093	1 172	1 396	1 733

$I = \frac{5}{2}$

0	5/2	−5 833			
1	7/2	−2 893	−6 417		
	5/2	−2 083	−3 639		
	3/2	−0 540	−8 235		
2	9/2	−1 804	−3 140	−4 844	
	7/2	−1 804	2 686	−0 826	
	5/2	4 948	0 066	−3 985	
	3/2	−0 197	5 699	−5 112	
	1/2	0	−0 833	−2 083	
3	11/2	−1 277	−1 911	−3 242	−3 557
	9/2	−1 477	0 301	3 140	−0 442
	7/2	2 000	0 786	−1 667	−1 797
	5/2	1 807	1 750	0 764	−3 593
	3/2	0 540	1 744	2 681	−2 637
	1/2	0	0 833	2 083	0
4	13/2	−0 975	−1 319	−2 160	−2 923
	11/2	−1 229	−0 404	1 453	2 495
	9/2	0 976	0 613	−0 280	−1 114
	7/2	1 508	1 201	0 330	−0 960
	5/2	0 886	1 200	1 735	1 266
	3/2	0 197	0 792	2 091	2 637

$$I=\frac{5}{2}$$

J	F	$K=0$	$K=1$	$K=2$	$K=3$
5	15/2	−0.783	−0.989	−1.529	−2.169
	13/2	−1.045	−0 607	0.503	1.671
	11/2	0.523	0 399	0.071	−0.341
	9/2	1 184	0 964	0 356	−0.482
	7/2	0.893	0 966	1.093	1.004
	5/2	0.276	0 623	1 486	2.327
6	17/2	−0.652	−0.784	−1 146	−1.626
	15/2	−0.905	−0 648	0 041	0.915
	13/2	0.290	0.247	0 126	−0.045
	11/2	0.947	0 802	0 396	−0.184
	9/2	0 828	0 832	0 820	0 723
	7/2	0 296	0 508	1.069	1.753
7	19/2	−0 557	−0 647	−0 898	−1.255
	17/2	−0.797	−0 634	−0.185	0.438
	15/2	0 158	0 145	0 106	0.046
	13/2	0.777	0.680	0 405	−0.002
	11/2	0.754	0.738	0 685	0.575
	9/2	0.293	0.431	0.807	1 315
8	21/2	−0.485	−0 549	−0.730	−0.998
	19/2	−0 711	−0 603	−0.296	0 151
	17/2	0 079	0.077	0.071	0.061
	15/2	0.652	0.585	0.393	0.102
	13/2	0.685	0.665	0.604	0.497
	11/2	0.282	0.376	0.637	1.012
9	23/2	−0.429	−0.476	−0 612	−0.815
	21/2	−0.642	−0 566	−0 348	−0.021
	19/2	0 029	0 031	0 039	0.050
	17/2	0.558	0.511	0 373	0.160
	15/2	0.625	0.606	0 548	0.452
	13/2	0.268	0.334	0.523	0.802
10	25/2	−0.384	−0 420	−0 523	−0.681
	23/2	−0.584	−0 529	−0 369	−0.125
	21/2	−0.004	0.000	0.013	0.033
	19/2	0.486	0.451	0 349	0.190
	17/2	0.573	0.556	0.505	0.421
	15/2	0.253	0.302	0.442	0.654

$I = \frac{7}{2}$

J	F	$K = 0$	$K = 1$	$K = 2$	$K = 3$
0	7/2	−4 464			
1	9/2	−2 020	−5 030		
	7/2	−1 804	−2 159		
	5/2	−0 656	−6 416		
2	11/2	−1 184	−2 369	−3 890	
	9/2	−1.455	2 462	−0 637	
	7/2	3 483	−0 530	−2 079	
	5/2	−0 409	2.095	−9 028	
	3/2	−0 081	−1 209	−2 882	
3	13/2	−0 802	−1 349	−2 514	−2 861
	11/2	−1 127	0 301	2 532	−0 595
	9/2	1 090	0 429	−0 852	−0 649
	7/2	1 272	0 937	−0 122	−2 062
	5/2	0 454	3 167	6.709	−2 720
	3/2	−0.039	0 642	2 346	−2.047
	1/2	0.000	−0.149	−0.478	−0.628
4	15/2	−0 592	−0 884	−1 601	−2.271
	13/2	−0 902	−0 281	1.101	1.803
	11/2	0 359	0 269	−0 016	−0.198
	9/2	0.913	0 633	−0.070	−0.845
	7/2	0 730	0 737	0.624	−0 016
	5/2	0 342	0 613	1.101	0.838
	3/2	0 084	0 370	2.320	0.973
	1/2	0.000	0 149	0.478	0.628
5	17/2	−0 463	−0 635	−1 088	−1.632
	15/2	−0 745	−0 432	0 354	1.157
	13/2	0 075	0 095	0 141	0.171
	11/2	0.611	0.454	0 087	−0.391
	9/2	0.664	0.589	0.363	−0.018
	7/2	0 450	0 520	0.658	0 644
	5/2	0 202	0.361	0 735	1.018
	3/2	0.039	0.196	0 587	1.074
6	19/2	−0 377	−0.486	−0.786	−1.187
	17/2	−0 630	−0.455	0.013	0.596
	15/2	−0.051	−0.014	0.085	0.207
	13/2	0.420	0.346	0.142	−0.137
	11/2	0.561	0.494	0.302	0.001
	9/2	0.454	0 462	0 468	0.418
	7/2	0.252	0.333	0.538	0.754
	5/2	0.067	0.181	0.483	0.854

9	25/2	−0.238	−0 276	−0.385	−0 550
	23/2	−0.426	−0 379	−0 246	−0 046
	21/2	−0 153	−0 130	−0 065	0 036
	19/2	0.159	0.146	0 108	0 050
	17/2	0.340	0.313	0 236	0 117
	15/2	0 360	0 346	0 303	0.234
	13/2	0.256	0.269	0 305	0 354
	11/2	0 090	0.132	0 252	0.430
10	27/2	−0 211	−0 239	−0 322	−0.449
	25/2	−0 383	−0 350	−0 255	−0 110
	23/2	−0 158	−0 140	−0 086	−0 004
	21/2	0.119	0 111	0.088	0 053
	19/2	0 294	0.275	0 217	0.127
	17/2	0 330	0 317	0 280	0 219
	15/2	0 216	0.254	0 274	0.303
	13/2	0 090	0.121	0 212	0 351

$$I=\frac{7}{2}$$

J	F	$K=0$	$K=1$	$K=2$	$K=3$
7	21/2	−0 317	−0.391	−0.597	−0 891
	19/2	−0.544	−0 438	−0.144	0 258
	17/2	−0 111	−0.076	0.020	0 152
	15/2	0. 297	0.257	0 145	−0 018
	13/2	0 471	0.421	0.278	0 061
	11/2	0 427	0.417	0.382	0.310
	9/2	0 266	0.309	0 422	0 558
	7/2	0 081	0.162	0.382	0 680
8	23/2	−0. 272	−0.324	−0 472	−0.690
	21/2	−0 478	−0 409	−0 216	0.065
	19/2	−0. 140	−0.112	−0.030	0 089
	17/2	0.215	0.193	0 129	0.033
	15/2	0.397	0.361	0 256	0.096
	13/2	0.393	0 379	0 335	0 260
	11/2	0.265	0 288	0.351	0 433
	9/2	0.088	0 145	0 306	0.537

III. КОЭФФИЦИЕНТЫ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ СЛЕГКА АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

Вращательная энергия описывается выражением вида

$$w = K^2 + C_1 b + C_2 b^2 + C_3 b^3 + C_4 b^4 + C_5 b^5 + \cdots$$

Для вытянутого волчка

$$W = \frac{B+C}{2} J(J+1) + \left(A - \frac{B+C}{2}\right) w,$$

$$b = b_p = \frac{C-B}{2A-B-C}.$$

Для сплющенного волчка

$$W = \frac{A+B}{2} J(J+1) + \left(C - \frac{A+B}{2}\right) w,$$

$$b = b_0 = \frac{A-B}{2C-B-A}.$$

В тех случаях, когда первые пять постоянных K, C_1, C_2... одинаковы для пары вырожденных уровней, они обычно приводятся только для первого из двух уровней. (Величины C_1, C_2 и C_3 были вычислены И. Ф. Лотшпейхом, а C_4 и C_5 — Дж. Крейчменом и Н. Солименом.)

Уровни энергии		K^2	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
сплющенный волчок	вытянутый волчок						
$0_{0,0}$	$0_{0,0}$	0	0	0	0	0	0
$1_{1,0}$	$1_{0,1}$	1	−1	0	0	0	0
$1_{1,1}$	$1_{1,1}$	1	1	0	0	0	0
$1_{0,1}$	$1_{1,0}$	0	0	0	0	0	0
$2_{2,0}$	$2_{0,2}$	4	0	3	0	−2,25	0
$2_{2,1}$	$2_{1,2}$	4	0	0	0	0	0
$2_{1,1}$	$2_{1,1}$	1	−3	0	0	0	0
$2_{1,2}$	$2_{2,1}$	1	3	0	0	0	0
$2_{0,2}$	$2_{2,0}$	0	0	−3	0	2,25	0
$3_{3,0}$	$3_{0,3}$	9	0	1,875	−1,40625	0,615234	0,197754
$3_{3\,1}$	$3_{1,3}$	9	0	1,875	1,40625	0,615234	−0 197754
$3_{2,1}$	$3_{1,2}$	4	0	15	0	−56,25	0
$3_{2,2}$	$3_{2,2}$	4	0	0	0	0	0
$3_{1,2}$	$3_{2,1}$	1	−6	−1,875	1,40625	−0,615234	−0,197754
$3_{1,3}$	$3_{3,1}$	1	6	−1,875	−1,40625	−0,615234	0,197754
$3_{0,3}$	$3_{3,0}$	0	0	−15	0	56,25	0

Уровни энергии		K^2	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
сплющенный волчок	вытянутый волчок						
$4_{1\,0}$	$4_{0\,4}$	16	0	2,33333	0	1,73380	0
$4_{4\,1}$	$4_{1\,4}$					−0,453704	0
$4_{3\,1}$	$4_{1\,3}$	9	0	7,875	−9,84375	4,55273	13,6890
$4_{3\,2}$	$4_{2\,3}$	9	0	7,875	9,84375	4,55273	−13,6890
$4_{2\,2}$	$4_{2\,2}$	4	0	42,6667	0	−488,296	0
$4_{2\,3}$	$4_{3\,2}$	4	0	−2,33333	0	0,453704	0
$4_{1\,3}$	$4_{3\,1}$	1	−10	−7,875	9,84375	−4,55273	−13,6890
$4_{1\,4}$	$4_{4\,1}$	1	10	−7,875	−9,84375	−4,55273	13,6890
$4_{0\,4}$	$4_{4\,0}$	0	0	−45	0	486,563	0
$5_{5\,0}$	$5_{0\,5}$	25	0	2,8125	0	0,736084	−0,769043
$5_{5\,1}$	$5_{1\,5}$					0,736084	0,769043
$5_{4\,1}$	$5_{1\,4}$	16	0	9	0	12,9375	0
$5_{4\,2}$	$5_{2\,4}$					−6,75	0
$5_{3\,2}$	$5_{2\,3}$	9	0	18,1875	−39,375	22,8890	150,886
$5_{3\,3}$	$5_{3\,3}$	9	0	18 1875	39,375	22 8890	−150,886
$5_{2\,3}$	$5_{3\,2}$	4	0	96	0	−2592	0
$5_{2\,4}$	$5_{4\,2}$	4	0	−9	0	6,75	0
$5_{1\,4}$	$5_{4\,1}$	1	−15	−21	39,375	−23,625	−150,117
$5_{1\,5}$	$5_{5\,1}$	1	15	−21	−39,375	−23,625	150,117
$5_{0\,5}$	$5_{5\,0}$	0	0	−105	0	2579,06	0
$6_{6\,0}$	$6_{0\,6}$	36	0	3,3	0	0,847688	0
$6_{6\,1}$	$6_{1\,6}$					0,847688	0
$6_{5\,1}$	$6_{1\,5}$	25	0	10,3125	0	3,02124	−8,45947
$6_{5\,2}$	$6_{2\,5}$					3,02124	8,45947
$6_{1\,2}$	$6_{2\,4}$	16	0	19,2	0	59 2695	0
$6_{4\,3}$	$6_{3\,4}$					−39,168	0
$6_{3\,3}$	$6_{3\,3}$	9	0	34,6875	−118,125	92,6038	950,999
$6_{3\,4}$	$6_{4\,3}$	9	0	34,6875	118,125	92,6038	−950,999
$6_{2\,4}$	$6_{4\,2}$	4	0	187,5	0	−10199,2	0
$6_{2\,5}$	$6_{5\,2}$	4	0	−22,5	0	38,3203	0
$6_{1\,5}$	$6_{5\,1}$	1	−21	−45	118,125	−95,625	−942,539
$6_{1\,6}$	$6_{6\,1}$	1	21	−45	−118,125	−95,625	942,539
$6_{0\,6}$	$6_{6\,0}$	0	0	−210	0	10139,06	0
$7_{7\,0}$	$7_{0\,7}$	49	0	3,79166	0	0,965032	0
$7_{7\,1}$	$7_{1\,7}$						
$7_{6\,1}$	$7_{1\,6}$	36	0	11,7	0	3,21019	0
$7_{6\,2}$	$7_{2\,6}$						
$7_{5\,2}$	$7_{2\,5}$	25	0	20,95834	0	7,77481	−50,7568
$7_{5\,3}$	$7_{3\,5}$					7,77481	50,7568
$7_{4\,3}$	$7_{3\,1}$	16	0	34,13334	0	210,599	0
$7_{4\,4}$	$7_{4\,4}$					−150,338	0
$7_{3\,4}$	$7_{4\,3}$	9	0	59,625	−295,313	308,985	4355,86
$7_{3\,5}$	$7_{5\,3}$	9	0	59,625	295,313	308,985	−4355,86
$7_{2\,5}$	$7_{5\,2}$	4	0	332,16667	0	−32686,4	0
$7_{2\,6}$	$7_{6\,2}$	4	0	−45,83333	0	147,128	0
$7_{1\,6}$	$7_{6\,1}$	1	−28	−84,375	295,313	−317,725	−4305,10
$7_{1\,7}$	$7_{7\,1}$	1	28	−84 375	−295,313	−317,725	4305,10
$7_{0\,7}$	$7_{7\,0}$	0	0	−378	0	32472,6	0
$8_{8\,0}$	$8_{0\,8}$	64	0	4,28572	0	1,08509	0

Уровни энергии		K^2	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
сплющенный волчок	вытянутый волчок						
$8_{8,1}$	$8_{1,8}$						
$8_{7,1}$	$8_{1,7}$	49	0	13,125	0	3,48633	0
$8_{7,2}$	$8_{2,7}$						
$8_{6,2}$	$8_{2,6}$	36	0	23,01428	0	7,29259	0
$8_{6\,3}$	$8_{3,6}$						
$8_{5,3}$	$8_{3\,5}$	25	0	35,625	0	18,6035	−219,946
$8_{5,4}$	$8_{4,5}$					18,6035	219,946
$8_{4,4}$	$8_{4,4}$	16	0	55,2	0	624,552	0
$8_{4,5}$	$8_{5\,4}$					−458,261	0
$8_{3,5}$	$8_{5,3}$	9	0	95,625	−649,688	882,510	16079,8
$8_{3,6}$	$8_{6\,3}$	9	0	95,625	649,688	882,510	−16079,8
$8_{2,6}$	$8_{6,2}$	4	0	547,5	0	−90112,6	0
$8_{2,7}$	$8_{7,2}$	4	0	−82,5	0	449,883	0
$8_{1,7}$	$8_{7,1}$	1	−36	−144,375	649,688	−904,600	−15859,8
$8_{1,8}$	$8_{8,1}$	1	36	−144,375	−649,688	—904,600	15859,8
$8_{0,8}$	$8_{8,0}$	0	0	−630	0	89479,7	0
$9_{9,0}$	$9_{0,\cdot}$	81	0	4,78125	0	1,20665	0
$9_{\ ,1}$	$9_{1,9}$						
$9_{8,1}$	$9_{1\,8}$	64	0	14,5714	0	3,80084	0
$9_{8,2}$	$9_{2\,8}$						
$9_{7,2}$	$9_{2,7}$	49	0	25,2187	0	7,36478	0
$9_{7,3}$	$9_{3,7}$						
$9_{6,3}$	$9_{3\,6}$	36	0	37,9286	0	15,0663	0
$9_{6,4}$	$9_{4\,6}$						
$9_{5,1}$	$9_{1,5}$	25	0	55,3125	0	43,0826	—769,812
$9_{5,5}$	$9_{5\,5}$					43,0826	769,812
$9_{4,5}$	$9_{5,4}$	16	0	84	0	1617	0
$9_{4\,6}$	$9_{6\,4}$					−1198,31	0
$9_{3\,6}$	$9_{6\,3}$	9	0	145,688	−1299,38	2229,47	50660,4
$9_{3,7}$	$9_{7,3}$	9	0	145,688	1299,38	2229,47	−50660,4
$9_{2,7}$	$9_{7,2}$	4	0	853,5	0	−221323	0
$9_{2,8}$	$9_{8,2}$	4	0	−136,5	0	1179,45	0
$9_{1,8}$	$9_{8,1}$	1	−45	−231	1299,38	- 2281,13	−49890,6
$9_{1,9}$	$9_{9,1}$	1	45	−231	−1299,38	−2281,13	49890,6
$9_{0,9}$	$9_{9\,0}$	0	0	−990	0	219687	0
$10_{10,0}$	$10_{0,10}$	100	0	5,27778	0	1,32912	0
$10_{10,1}$	$10_{1,10}$						
$10_{9,1}$	$10_{1,9}$	81	0	16,0313	0	4,13529	0
$10_{9,2}$	$10_{2,9}$						
$10_{8,2}$	$10_{2,8}$	64	0	27,5079	0	7,66709	0
$10_{8,3}$	$10_{3,8}$						
$10_{7,3}$	$10_{3,7}$	49	0	40,6354	0	13,8541	0
$10_{7,1}$	$10_{4,7}$						
$10_{6\,4}$	$10_{4,6}$	36	0	57,2143	0	30,3788	0
$10_{6,5}$	$10_{5,6}$						
$10_{5,5}$	$10_{5,5}$	25	0	81,1458	0	95,5982	−2309,44
$10_{5,6}$	$10_{6,5}$					95,5982	2309,44
$10_{4,6}$	$10_{6,4}$	16	0	122,333	0	3767,88	0
$10_{4,7}$	$10_{7,4}$					−2801,12	0

Уровни энергии		$K2$	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
сплющенный волчок	вытянутый волчок						
$10_{3,7}$	$10_{7,3}$	9	0	213,188	—2413,13	5107,54	141215
$10_{3,8}$	$10_{8,3}$	9	0	213,188	2413,13	5107,54	—141215
$10_{2,8}$	$10_{8,2}$	4	0	1272,67	0	—495992	0
$10_{2,9}$	$10_{9,2}$	4	0	—212,333	0	2761,81	0
$10_{1,9}$	$10_{9,1}$	1	—55	—351	2413,13	—5221,13	—138906
$10_{1,10}$	$10_{10,1}$	1	55	—351	—2413,13	—5221,13	138906
$10_{0,10}$	$10_{10,0}$	0	0	—1485	0	492185	0
$11_{11,0}$	$11_{0,11}$	121	0	5,775	0		
$11_{11,1}$	$11_{1,11}$						
$11_{10,1}$	$11_{1,10}$	100	0	17,5	0		
$11_{10,2}$	$11_{2,10}$						
$11_{9,2}$	$11_{2,9}$	81	0	29,85	0		
$11_{9,3}$	$11_{3,9}$						
$11_{8,3}$	$11_{3,8}$	64	0	43,5714	0		
$11_{8,4}$	$11_{4,8}$						
$11_{7,4}$	$11_{1,7}$	49	0	60	0		
$11_{7,5}$	$11_{5,7}$						
$11_{6,5}$	$11_{5,6}$	36	0	82,1786	0		
$11_{6\,6}$	$11_{6,6}$						
$11_{5,6}$	$11_{6,5}$	25	0	114,375	0		
$11_{5,7}$	$11_{7,5}$						
$11_{4\,7}$	$11_{7,4}$	16	0	171,750	0		
$11_{4,8}$	$11_{8\,4}$						
$11_{3,8}$	$11_{8,3}$	9	0	301,875	—4222,97		
$11_{3,9}$	$11_{9,3}$	9	0	301,875	4222,97		
$11_{2,9}$	$11_{9,2}$	4	0	1830	0		
$11_{2\,10}$	$11_{10,2}$	4	0	—315	0		
$11_{1,10}$	$11_{10,1}$	1	—66	—511,875	4222,97		
$11_{1,11}$	$11_{11,1}$	1	66	—511,875	—4222,97		
$11_{0,11}$	$11_{11,0}$	0	0	—2145	0		
$12_{12,0}$	$12_{0,12}$	144	0	6,27272	0		
$12_{12,1}$	$12_{1,12}$						
$12_{11,1}$	$12_{1,11}$	121	0	18,975	0		
$12_{11,2}$	$12_{2,11}$						
$12_{10,2}$	$12_{2,10}$	100	0	32,2273	0		
$12_{10,3}$	$12_{3,10}$						
$12_{9,3}$	$12_{3,9}$	81	0	46,650	0		
$12_{9,4}$	$12_{4,9}$						
$12_{8,4}$	$12_{4,8}$	64	0	63,2857	0		
$12_{8,5}$	$12_{5,8}$						

Уровни энергии		K^2	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
сплющенный волчок	вытянутый волчок						
$12_{7,5}$	$12_{5,7}$	49	0	84	0		
$12_{7,6}$	$12_{6,7}$						
$12_{6,6}$	$12_{6\ 6}$	36	0	112,414	0		
$12_{6,7}$	$12_{7\ 6}$						
$12_{5,7}$	$12_{7,5}$	25	0	156,375	0		
$12_{5,8}$	$12_{8\ 5}$						
$12_{4,8}$	$12_{8,4}$	16	0	235,8	0		
$12_{4,9}$	$12_{9,4}$						
$12_{3,9}$	$12_{9,3}$	9	0	415,875	−7038,28		
$12_{3,10}$	$12_{10,3}$	9	0	415,875	7038,28		
$12_{2,10}$	$12_{10,2}$	4	0	2553	0		
$12_{2,11}$	$12_{11,2}$	4	0	−450	0		
$12_{1,11}$	$12_{11,1}$	1	−78	−721,875	7038,28		
$12_{1,12}$	$12_{12,1}$	1	78	−721,875	−7038,28		
$12_{0,12}$	$12_{12,0}$	0	0	−3003	0		

IV. УРОВНИ ЭНЕРГИИ ЖЕСТКОГО ВОЛЧКА

Энергия (в герцах) описывается выражением $W/h = {}^1/_2 (A+C) \times \times J(J+1) + {}^1/_2 (A-C) E_\tau$. Величина E_τ дана как функция вращательного уровня $J_{K_{-1}K_1}$ (или J_τ) и параметра асимметрии $\varkappa = (2B-A-C)/(A-C)$.

В таблице приведены значения E_τ, соответствующие положительным $\varkappa$; для отрицательных значений $\varkappa$ следует пользоваться соотношением $E_\tau(\varkappa) = -E_{-\tau}(-\varkappa)$. Более подробное рассмотрение см. в гл. 4.

Эта таблица воспроизводится по отчету Тернера Т. Е., Хикса Б. Л. и Рейтвизнера Г. «Ballistics Research Laboratories Report» № 878 (сентябрь 1953), опубликованному Баллистической исследовательской лабораторией в Абердине. Таблица подготовлена к печати С. Поли с помощью печатной машины IBM в научной расчетной лаборатории Ватсона.

J_{K_1,K_1} / J_T / K	$O_{0,0}$ / O_0	$1_{1,0}$ / 1_1	$1_{1,1}$ / 1_0	$1_{0,1}$ / 1_{-1}	$2_{2,0}$ / 2_2	$2_{2,1}$ / 2_1	$2_{1,1}$ / 2_0
.00	0	1.0000000	0.0000000	-1.0000000	3.4641016	3.0000000	0.0000000
.01	0	1.0100000	0.0000000	-0.9900000	3.4841593	3.0100000	0.0400000
.02	0	1.0200000	0.0000000	-0.9800000	3.5043325	3.0200000	0.0800000
.03	0	1.0300000	0.0000000	-0.9700000	3.5246211	3.0300000	0.1200000
.04	0	1.0400000	0.0000000	-0.9600000	3.5450252	3.0400000	0.1600000
.05	0	1.0500000	0.0000000	-0.9500000	3.5655446	3.0500000	0.2000000
.06	0	1.0600000	0.0000000	-0.9400000	3.5861794	3.0600000	0.2400000
.07	0	1.0700000	0.0000000	-0.9300000	3.6069294	3.0700000	0.2800000
.08	0	1.0800000	0.0000000	-0.9200000	3.6277946	3.0800000	0.3200000
.09	0	1.0900000	0.0000000	-0.9100000	3.6487749	3.0900000	0.3600000
.10	0	1.1000000	0.0000000	-0.9000000	3.6698703	3.1000000	0.4000000
.11	0	1.1100000	0.0000000	-0.8900000	3.6910805	3.1100000	0.4400000
.12	0	1.1200000	0.0000000	-0.8800000	3.7124055	3.1200000	0.4800000
.13	0	1.1300000	0.0000000	-0.8700000	3.7338451	3.1300000	0.5200000
.14	0	1.1400000	0.0000000	-0.8600000	3.7553992	3.1400000	0.5600000
.15	0	1.1500000	0.0000000	-0.8500000	3.7770677	3.1500000	0.6000000
.16	0	1.1600000	0.0000000	-0.8400000	3.7988503	3.1600000	0.6400000
.17	0	1.1700000	0.0000000	-0.8300000	3.8207470	3.1700000	0.6800000
.18	0	1.1800000	0.0000000	-0.8200000	3.8427575	3.1800000	0.7200000
.19	0	1.1900000	0.0000000	-0.8100000	3.8648816	3.1900000	0.7600000
.20	0	1.2000000	0.0000000	-0.8000000	3.8871191	3.2000000	0.8000000
.21	0	1.2100000	0.0000000	-0.7900000	3.9094693	3.2100000	0.8400000
.22	0	1.2200000	0.0000000	-0.7800000	3.9319335	3.2200000	0.8800000
.23	0	1.2300000	0.0000000	-0.7700000	3.9545099	3.2300000	0.9200000
.24	0	1.2400000	0.0000000	-0.7600000	3.9771988	3.2400000	0.9600000
.25	0	1.2500000	0.0000000	-0.7500000	4.0000000	3.2500000	1.0000000
.26	0	1.2600000	0.0000000	-0.7400000	4.0229130	3.2600000	1.0400000
.27	0	1.2700000	0.0000000	-0.7300000	4.0459378	3.2700000	1.0800000
.28	0	1.2800000	0.0000000	-0.7200000	4.0690739	3.2800000	1.1200000
.29	0	1.2900000	0.0000000	-0.7100000	4.0923211	3.2900000	1.1600000
.30	0	1.3000000	0.0000000	-0.7000000	4.1156791	3.3000000	1.2000000
.31	0	1.3100000	0.0000000	-0.6900000	4.1391476	3.3100000	1.2400000
.32	0	1.3200000	0.0000000	-0.6800000	4.1627262	3.3200000	1.2800000
.33	0	1.3300000	0.0000000	-0.6700000	4.1864146	3.3300000	1.3200000
.34	0	1.3400000	0.0000000	-0.6600000	4.2102124	3.3400000	1.3600000
.35	0	1.3500000	0.0000000	-0.6500000	4.2341194	3.3500000	1.4000000
.36	0	1.3600000	0.0000000	-0.6400000	4.2581351	3.3600000	1.4400000
.37	0	1.3700000	0.0000000	-0.6300000	4.2822591	3.3700000	1.4800000
.38	0	1.3800000	0.0000000	-0.6200000	4.3064912	3.3800000	1.5200000
.39	0	1.3900000	0.0000000	-0.6100000	4.3308308	3.3900000	1.5600000
.40	0	1.4000000	0.0000000	-0.6000000	4.3552777	3.4000000	1.6000000
.41	0	1.4100000	0.0000000	-0.5900000	4.3798314	3.4100000	1.6400000
.42	0	1.4200000	0.0000000	-0.5800000	4.4044915	3.4200000	1.6800000
.43	0	1.4300000	0.0000000	-0.5700000	4.4292576	3.4300000	1.7200000
.44	0	1.4400000	0.0000000	-0.5600000	4.4541292	3.4400000	1.7600000
.45	0	1.4500000	0.0000000	-0.5500000	4.4791060	3.4500000	1.8000000
.46	0	1.4600000	0.0000000	-0.5400000	4.5041874	3.4600000	1.8400000
.47	0	1.4700000	0.0000000	-0.5300000	4.5293732	3.4700000	1.8800000
.48	0	1.4800000	0.0000000	-0.5200000	4.5546627	3.4800000	1.9200000
.49	0	1.4900000	0.0000000	-0.5100000	4.5800555	3.4900000	1.9600000
.50	0	1.5000000	0.0000000	-0.5000000	4.6055512	3.5000000	2.0000000

$2_{1,2}$ 2_{-1}	$2_{0,2}$ 2_{-2}	$3_{3,0}$ 3_3	$3_{3,1}$ 3_2	$3_{2,1}$ 3_1	$3_{2,2}$ 3_0
-3.0000000	-3.4641016	7.8989794	7.7459666	1.8989794	0.0000000
-2.9900000	-3.4441593	7.9245871	7.7659925	1.9735759	0.0400000
-2.9800000	-3.4243325	7.9504020	7.7860699	2.0483734	0.0800000
-2.9700000	-3.4046211	7.9764272	7.8061990	2.1233690	0.1200000
-2.9600000	-3.3850252	8.0026659	7.8263797	2.1985597	0.1600000
-2.9500000	-3.3655446	8.0291212	7.8466121	2.2739426	0.2000000
-2.9400000	-3.3461794	8.0557964	7.8668961	2.3495148	0.2400000
-2.9300000	-3.3269294	8.0826947	7.8872317	2.4252733	0.2800000
-2.9200000	-3.3077946	8.1098195	7.907618[illegible]	2.5012155	0.3200000
-2.9100000	-3.2887749	8.1371739	7.9280578	2.5773384	0.3600000
-2.9000000	-3.2698703	8.1647615	7.9485482	2.6536394	0.4000000
-2.8900000	-3.2510805	8.1925854	7.9690902	2.7301158	0.4400000
-2.8800000	-3.2324055	8.2206493	7.9896838	2.8067648	0.4800000
-2.8700000	-3.2138451	8.2489564	8.0103290	2.8835838	0.5200000
-2.8600000	-3.1953992	8.2775102	8.0310257	2.9605703	0.5600000
-2.8500000	-3.1770677	8.3063142	8.0517739	3.0377216	0.6000000
-2.8400000	-3.1588503	8.3353720	8.0725737	3.1150352	0.6400000
-2.8300000	-3.1407470	8.3646871	8.0934250	3.1925087	0.6800000
-2.8200000	-3.1227575	8.3942630	8.1143278	3.2701396	0.7200000
-2.8100000	-3.1048816	8.4241032	8.1352820	3.3479255	0.7600000
-2.8000000	-3.0871191	8.4542114	8.1562877	3.4258639	0.8000000
-2.7900000	-3.0694698	8.4845913	8.1773449	3.5039526	0.8400000
-2.7800000	-3.0519335	8.5152463	8.1984534	3.5821893	0.8800000
-2.7700000	-3.0345099	8.5461801	8.2196133	3.6605716	0.9200000
-2.7600000	-3.0171988	8.5773964	8.2408246	3.7390973	0.9600000
-2.7500000	-3.0000000	8.6088989	8.2620873	3.8177643	1.0000000
-2.7400000	-2.9829130	8.6406911	8.2834013	3.8965703	1.0400000
-2.7300000	-2.9659378	8.6727768	8.3047665	3.9755133	1.0800000
-2.7200000	-2.9490739	8.7051596	8.3261831	4.0545910	1.1200000
-2.7100000	-2.9323211	8.7378432	8.3476508	4.1338015	1.1600000
-2.7000000	-2.9156791	8.7708313	8.3691698	4.2131427	1.2000000
-2.6900000	-2.8991476	8.8041274	8.3907399	4.2926126	1.2400000
-2.6800000	-2.8827262	8.8377352	8.4123612	4.3722092	1.2800000
-2.6700000	-2.8664146	8.8716584	8.4340337	4.4519307	1.3200000
-2.6600000	-2.8502124	8.9059006	8.4557571	4.5317750	1.3600000
-2.6500000	-2.8341194	8.9404653	8.4775317	4.6117403	1.4000000
-2.6400000	-2.8181351	8.9753562	8.4993572	4.6918248	1.4400000
-2.6300000	-2.8022591	9.0105768	8.5212338	4.7720266	1.4800000
-2.6200000	-2.7864912	9.0461307	8.5431613	4.8523440	1.5200000
-2.6100000	-2.7708308	9.0820212	8.5651396	4.9327752	1.5600000
-2.6000000	-2.7552777	9.1182520	8.5871689	5.0133185	1.6000000
-2.5900000	-2.7398314	9.1548264	8.6092490	5.0939722	1.6400000
-2.5800000	-2.7244915	9.1917477	8.6313798	5.1747345	1.6800000
-2.5700000	-2.7092576	9.2290194	8.6535614	5.2556039	1.7200000
-2.5600000	-2.6941292	9.2666448	8.6757937	5.3365788	1.7600000
-2.5500000	-2.6791060	9.3046269	8.6980766	5.4176575	1.8000000
-2.5400000	-2.6641874	9.3429692	8.7204102	5.4988386	1.8400000
-2.5300000	-2.6493732	9.3816745	8.7427943	5.5801203	1.8800000
-2.5200000	-2.6346627	9.4207461	8.7652290	5.6615014	1.9200000
-2.5100000	-2.6200555	9.4601870	8.7877141	5.7429802	1.9600000
-2.5000000	-2.6055512	9.5000000	8.8102496	5.8245553	2.0000000

J_K, K_1 / J_τ / K	$0_{0,0}$ / 0_0	$1_{1,0}$ / 1_1	$1_{1,1}$ / 1_0	$1_{0,1}$ / 1_{-1}	$2_{2,0}$ / 2_2	$2_{2,1}$ / 2_1
.50	0	1.5000000	0.0000000	-0.5000000	4.6055512	3.5000000
51	0	1.5100000	0.0000000	-0.4900000	4.6311494	3.5100000
.52	0	1.5200000	0.0000000	-0.4800000	4.6568494	3.5200000
53	0	1.5300000	0.0000000	-0.4700000	4.6826509	3.5300000
.54	0	1.5400000	0.0000000	-0.4600000	4.7085534	3.5400000
.55	0	1.5500000	0.0000000	-0.4500000	4.7345563	3.5500000
.56	0	1.5600000	0.0000000	-0.4400000	4.7606592	3.5600000
.57	0	1.5700000	0.0000000	-0.4300000	4.7868616	3.5700000
.58	0	1.5800000	0.0000000	-0.4200000	4.8131630	3.5800000
59	0	1.5900000	0.0000000	-0.4100000	4.8395628	3.5900000
60	0	1.6000000	0.0000000	-0.4000000	4.8660605	3.6000000
61	0	1.6100000	0.0000000	-0.3900000	4.8926557	3.6100000
.62	0	1.6200000	0.0000000	-0.3800000	4.9193477	3.6200000
63	0	1.6300000	0.0000000	-0.3700000	4.9461361	3.6300000
.64	0	1.6400000	0.0000000	-0.3600000	4.9730204	3.6400000
65	0	1.6500000	0.0000000	-0.3500000	5.0000000	3.6500000
.66	0	1.6600000	0.0000000	-0.3400000	5.0270743	3.6600000
.67	0	1.6700000	0.0000000	-0.3300000	5.0542428	3.6700000
.68	0	1.6800000	0.0000000	-0.3200000	5.0815050	3.6800000
.69	0	1.6900000	0.0000000	-0.3100000	5.1088604	3.6900000
.70	0	1.7000000	0.0000000	-0.3000000	5.1363083	3.7000000
71	0	1.7100000	0.0000000	-0.2900000	5.1638482	3.7100000
.72	0	1.7200000	0.0000000	-0.2800000	5.1914797	3.7200000
.73	0	1.7300000	0.0000000	-0.2700000	5.2192020	3.7300000
.74	0	1.7400000	0.0000000	-0.2600000	5.2470147	3.7400000
.75	0	1.7500000	0.0000000	-0.2500000	5.2749172	3.7500000
.76	0	1.7600000	0.0000000	-0.2400000	5.3029089	3.7600000
.77	0	1.7700000	0.0000000	-0.2300000	5.3309893	3.7700000
.78	0	1.7800000	0.0000000	-0.2200000	5.3591578	3.7800000
.79	0	1.7900000	0.0000000	-0.2100000	5.3874138	3.7900000
.80	0	1.8000000	0.0000000	-0.2000000	5.4157568	3.8000000
.81	0	1.8100000	0.0000000	-0.1900000	5.4441861	3.8100000
.82	0	1.8200000	0.0000000	-0.1800000	5.4727013	3.8200000
.83	0	1.8300000	0.0000000	-0.1700000	5.5013018	3.8300000
.84	0	1.8400000	0.0000000	-0.1600000	5.5299870	3.8400000
.85	0	1.8500000	0.0000000	-0.1500000	5.5587562	3.8500000
.86	0	1.8600000	0.0000000	-0.1400000	5.5876090	3.8600000
.87	0	1.8700000	0.0000000	-0.1300000	5.6165448	3.8700000
.88	0	1.8800000	0.0000000	-0.1200000	5.6455630	3.8800000
.89	0	1.8900000	0.0000000	-0.1100000	5.6746630	3.8900000
.90	0	1.9000000	0.0000000	-0.1000000	5.7038442	3.9000000
.91	0	1.9100000	0.0000000	-0.0900000	5.7331061	3.9100000
.92	0	1.9200000	0.0000000	-0.0800000	5.7624482	3.9200000
.93	0	1.9300000	0.0000000	-0.0700000	5.7918697	3.9300000
.94	0	1.9400000	0.0000000	-0.0600000	5.8213703	3.9400000
.95	0	1.9500000	0.0000000	-0.0500000	5.8509492	3.9500000
.96	0	1.9600000	0.0000000	-0.0400000	5.8806060	3.9600000
.97	0	1.9700000	0.0000000	-0.0300000	5.9103400	3.9700000
.98	0	1.9800000	0.0000000	-0.0200000	5.9401507	3.9800000
.99	0	1.9900000	0.0000000	-0.0100000	5.9700375	3.9900000
1.00	0	2.0000000	0.0000000	0.0000000	6.0000000	4.0000000

$2_{1,1}$ 2_0	$2_{1,2}$ 2_{-1}	$2_{0,2}$ 2_{-2}	$3_{3,0}$ 3_3	$3_{3,1}$ 3_2	$3_{2,1}$ 3_1	$3_{2,2}$ 3_0
2.0000000	-2.5000000	-2.6055512	9.5000000	8.8102496	5.8245553	2.0000000
2.0400000	-2.4900000	-2.5911494	9.5401879	8.8328355	5.9062252	2.0400000
2.0800000	-2.4800000	-2.5768494	9.5807536	8.8554718	5.9879887	2.0800000
2 1200000	-2.4700000	-2.5626509	9.6216998	8.8781583	6.0698442	2.1200000
2.1600000	-2.4600000	-2.5485534	9.6630291	8.9008950	6.1517904	2.1600000
2.2000000	-2.4500000	-2.5345563	9.7047439	8.9236819	6.2338260	2.2000000
2.2400000	-2.4400000	-2.5206592	9.7468468	8.9465190	6.3159496	2.2400000
2.2800000	-2.4300000	-2.5068616	9.7893400	8.9694061	6.3981600	2.2800000
2.3200000	-2.4200000	-2.4931630	9.8322258	8.9923431	6.4804559	2.3200000
2.3600000	-2.4100000	-2.4795628	9.8755063	9.0153302	6.5628360	2.3600000
2.4000000	-2.4000000	-2.4660605	9.9191835	9.0383671	6.6452990	2.4000000
2.4400000	-2.3900000	-2.4526557	9.9632595	9.0614539	6.7278439	2.4400000
2.4800000	-2.3800000	-2.4393477	10.0077359	9.0845904	6.8104694	2.4800000
2.5200000	-2.3700000	-2.4261361	10.0526145	9.1077767	6.8931743	2.5200000
2.5600000	-2.3599999	-2.4130204	10.0978968	9.1310126	6.9759574	2.5600000
2.6000000	-2.3500000	-2.4000000	10.1435844	9.1542981	7.0588178	2.6000000
2.6400000	-2.3400000	-2.3870743	10.1896786	9.1776332	7.1417541	2.6400000
2.6800000	-2.3300000	-2.3742428	10.2361806	9.2010177	7.2247654	2.6800000
2.7200000	-2.3200000	-2.3615050	10.2830915	9.2244516	7.3078506	2.7200000
2.7600000	-2.3100000	-2.3488604	10.3304123	9.2479349	7.3910085	2.7600000
2.8000000	-2.3000000	-2.3363083	10.3781438	9.2714674	7.4742383	2.8000000
2.8400000	-2.2900000	-2.3238482	10.4262868	9.2950492	7.5575387	2.8400000
2.8800000	-2.2800000	-2.3114797	10.4748419	9.3186800	7.6409090	2.8800000
2.9200000	-2.2700000	-2.2992020	10.5238094	9.3423600	7.7243480	2.9200000
2.9600000	-2.2600000	-2.2870147	10.5731898	9.3660890	7.8078548	2.9600000
3.0000000	-2.2500000	-2.2749172	10.6229833	9.3898669	7.8914284	3.0000000
3.0400000	-2.2400000	-2.2629089	10.6731898	9.4136936	7.9750679	3.0400000
3.0800000	-2.2300000	-2.2509893	10.7238094	9.4375692	8.0587724	3.0800000
3.1200000	-2.2200000	-2.2391578	10.7748419	9.4614935	8.1425409	3.1200000
3.1600000	-2.2100000	-2.2274138	10.8262868	9.4854664	8.2263727	3.1600000
3.2000000	-2.2000000	-2.2157568	10.8781438	9.5094879	8.3102667	3.2000000
3.2400000	-2.1900000	-2.2041861	10.9304123	9.5335579	8.3942222	3.2400000
3.2800000	-2.1800000	-2.1927013	10.9830915	9.5576764	8.4782387	3.2800000
3.3200000	-2.1700000	-2.1813018	11.0361806	9.5818432	8.5623140	3.3200000
3.3600000	-2.1600000	-2.1699870	11.0896786	9.6060582	8.6464488	3.3600000
3.4000000	-2.1500000	-2.1587562	11.1435844	9.6303215	8.7306416	3.4000000
3.4400000	-2.1400000	-2.1476090	11.1978968	9.6546329	8.8148918	3.4400000
3.4800000	-2.1300000	-2.1365448	11.2526145	9 6789923	8.8991986	3.4800000
3.5200000	-2.1200000	-2.1255630	11.3077259	9.7033997	8.9835611	3.5200000
3.5600000	-2.1100000	-2 1146630	11.3632545	9.7278550	9.0679787	3.5600000
3.6000000	-2.1000000	-2.1038442	11.4191835	9.7523581	9.1524505	3.6000000
3.6400000	-2.0900000	-2.0931061	11.4755063	9.7769089	9.2369759	3.6400000
3.6800000	2.0800000	-2.0824482	11.5322258	9.8015073	9.3215542	3.6800000
3.7200000	-2.0700000	-2.0718697	11.5893400	9.8261534	9.4061846	3.7200000
3.7600000	-2.0600000	-2.0613703	11.6468468	9.8508468	9.4908664	3.7600000
3.8000000	-2.0500000	-2.0509492	11.7047439	9.8755877	9.5755990	3.8000000
3.8400000	-2.0400000	-2.0406060	11.7630291	9.9003759	9.6603816	3.8400000
3.8800000	-2.0300000	-2.0303400	11.8216948	9.9252113	9.7452137	3.8800000
3.9200000	-2.0200000	-2.0201507	11.8807536	9.9500938	9.8300945	3.9200000
3.9600000	-2.0100000	-2.0100375	11.9401879	9.9750234	9.9150235	3.9600000
4.0000000	-2.0000000	-2.0000000	12.0000000	10.0000000	10.0000000	4.0000000

$K_1 K_1$ / J_T / K	$3_{1\,2}$ / 3_{-1}	$3_{1\,3}$ / 3_{-2}	$3_{0\,3}$ / 3_{3}	$4_{4\,0}$ / 4_{4}	$4_{4\,1}$ / 4_{3}	$4_{3\,1}$ / 4_{2}
00	-1 8989794	-7 7459666	7 8989794	14 4222051	14 3808315	5 2915026
01	-1 8245871	-7 7259925	-7 8735759	14 4530813	14 4095726	5 3918427
02	-1 7504020	-7 7060699	7 8483734	14 4841746	14 4384366	5 4928631
03	-1 6764272	-7 6861990	-7 8233690	14 5154893	14 4674245	5 5945632
04	-1 6026659	-7 6663797	-7 7985597	14 5470299	14 4965369	5 6969425
05	-1 5291212	-7 6466121	-7 7739426	14 5788012	14 5257749	5 8000000
06	1 4557964	-7 6268961	-7 7495148	14 6108079	14 5551391	5 9037345
07	-1 3826947	-7 6072317	-7 7252733	14 6430549	14 5846304	6 0081446
08	1 3098195	-7 5876189	-7 7012155	14 6755473	14 6142498	6 1132287
09	1 2371739	-7 5680578	-7 6773384	14 7082904	14 6439980	6 2189848
10	-1 1647615	-7 5485482	-7 6536394	14 7412895	14 6738759	6 3254107
11	-1 0925854	-7 5290902	-7 6301158	14 7745501	14 7038844	6 4325041
12	-1 0206493	-7 5096838	-7 6067648	14 8080780	14 7340243	6 5402621
13	-0 9489564	-7 4903290	-7 5835838	14 8418788	14 7642964	6 6486820
14	-0 8775102	-7 4710257	-7 5605703	14 8759587	14 7947017	6 7577607
15	-0 8063142	-7 4517739	-7 5377216	14 9103238	14 8252410	6 8674947
16	-0 7353720	-7 4325737	-7 5150352	14 9449805	14 8559151	6 9778806
17	-0 6646871	-7 4134250	-7 4925087	14 9799352	14 8867250	7 0889145
18	-0 5942630	-7 3943278	-7 4701396	15 0151947	14 9176715	7 2005925
19	-0 5241032	-7 3752820	-7 4479255	15 0507660	14 9487554	7 3129104
20	-0 4542114	-7 3562877	-7 4258639	15 0866559	14 9799777	7 4258639
21	-0 3845913	-7 3373449	-7 4039526	15 1228720	15 0113391	7 5394485
22	-0 3152463	-7 3184534	-7 3821893	15 1594216	15 0428407	7 6536593
23	-0 2461801	-7 2996133	-7 3605716	15 1963125	15 0744831	7 7684915
24	0 1773964	-7 2808246	-7 3390973	15 2335526	15 1062674	7 8839401
25	-0 1088989	-7 2620873	-7 3177643	15 2711500	15 1381944	8 0000000
26	0 0406911	-7 2434013	-7 2965703	15 3091131	15 1702649	8 1166656
27	0 0272231	-7 2247665	-7 2755133	15 3474505	15 2024798	8 2339316
28	0 0948403	-7 2061831	-7 2545910	15 3861709	15 2348401	8 3517925
29	0 1621567	-7 1876508	-7 2338015	15 4252835	15 2673465	8 4702463
30	0 2291686	-7 1691698	-7 2131427	15 4647976	15 3000000	8 5892754
31	0 2958725	-7 1507399	-7 1926126	15 5047226	15 3328013	8 7088858
32	0 3622647	-7 1323612	-7 1722092	15 5450685	15 3657515	8 8290674
33	0 4283415	-7 1140337	-7 1519307	15 5858452	15 3988513	8 9498141
34	0 4940993	-7 0957571	-7 1317750	15 6270631	15 4321016	9 0711198
35	0 5595346	-7 0775317	-7 1117403	15 6687328	15 4655034	9 1929781
36	0 6246437	-7 0593572	-7 0918248	15 7108650	15 4990574	9 3153827
37	0 6894231	-7 0412338	-7 0720266	15 7534710	15 5327645	9 4383272
38	0 7538692	-7 0231613	-7 0523440	15 7965621	15 5666256	9 5618052
39	0 8179787	-7 0051396	-7 0327752	15 8401499	15 6006415	9 6858102
40	0 8817479	-6 9871689	-7 0133185	15 8842464	15 6348132	9 8103356
41	0 9451735	-6 9692490	-6 9939722	15 9288638	15 6691414	9 9353748
42	1 0082522	-6 9513798	-6 9747345	15 9740145	15 7036271	10 0609214
.43	1 0709805	-6 9335614	-6 9556039	16 0197114	15 7382710	10 1869686
.44	1 1333551	-6 9157937	-6 9365788	16 0659675	15 7730741	10 3135099
.45	1 1953730	-6 8980766	-6 9176575	16 1127960	15 8080371	10 4405386
46	1 2570307	-6 8804102	-6 8988386	16 1602106	15 8431610	10 5680482
.47	1 3183254	-6 8627943	-6 8801203	16 2082251	15 8784465	10 6960320
.48	1 3792538	-6 8452290	-6 8615014	16 2568536	15 9138945	10 8244833
49	1 4398129	-6 8277141	-6 8429802	16 3061104	15 9495058	10 9533957
50	1 5000000	-6 8102496	-6 8245553	16 3560102	15 9852813	11 0827625

$4_{3\,2}$ 4_1	$4_{2\,2}$ 4_0	$4_{2\,3}$ 4_{-1}	$4_{1\,3}$ 4_{-2}	$4_{1\,4}$ 4_{-3}	$4_{0\,4}$ 4_{-4}
4 3808315	0 0000000	-4 3808315	-5 2915026	-14 3808315	-14 4222051
4 4522125	0 1384601	-4 3095726	-5 1918427	-14 3522125	-14 3915415
4 5237147	0 2769117	-4 2384366	-5 0928631	-14 3237147	-14 3610864
4 5953374	0 4153464	-4 1674245	-4 9945632	-14 2953374	-14 3308358
4 6670798	0 5537557	-4 0965369	-4 8969425	-14 2670798	-14 3007857
4 7389409	0 6921310	-4 0257749	-4 8000000	-14 2389409	-14 2709372
4 8109200	0 8304638	-3 9551391	-4 7037345	-14 2109200	-14 2412717
4 8830163	0 9687455	-3 8846304	-4 6081447	-14 1830163	14 2118005
4 9552289	1 1069676	-3 8142498	-4 5132287	-14 1552289	14 1825149
5 0275570	1 2451212	-3 7439980	-4 4189848	-14 1275570	14 1534117
5 1000000	1 3831978	-3 6738759	-4 3254107	-14 1000000	-14 1244874
5 1725568	1 5211886	-3 6038844	-4 2325141	14 0725568	- 4 0957387
5 2452267	1 6590846	-3 5340243	-4 1402621	- 4 0452267	-14 0671676
5 3180091	1 7968769	-3 4642964	-4 0486800	-14 0180091	14 0387558
5 3909029	1 9345566	-3 3947017	-3 9576077	-13 9909029	14 0105053
5 4639075	2 0721145	-3 3252410	-3 8674947	-13 9639075	-13 9824383
5 5370021	2 2095414	-3 2559151	-3 7778806	-13 9370221	-13 9545219
5 6102458	2 3468280	-3 1867250	-3 6889145	-13 9102458	-13 9267633
5 6835780	2 4839650	-3 1176715	-3 6005925	-13 8835780	-13 8991598
5 7570178	2 6209426	-3 0487554	-3 5129104	-13 8570178	-13 8717086
5 8305645	2 7577514	-2 9799777	-3 4258639	-13 8305645	-13 8444074
5 9042173	2 8943815	-2 9113391	-3 3394485	-13 8042173	-13 8172535
5 9779755	3 0308229	-2 8428407	-3 2536593	-13 7779755	-13 7902446
6 0518382	3 1670656	-2 7744831	-3 1684915	-13 7518382	-13 7633781
6 1258047	3 3030993	-2 7062674	-3 0839401	-13 7258047	-13 7366519
6 1998743	3 4389136	-2 6381944	-3 0000000	-13 6998743	-13 7100637
6 2740463	3 5744981	-2 5702649	-2 9166656	-13 6740463	-13 6836112
6 3483198	3 70984 9	-2 5024798	-2 8339316	-13 6483198	-13 6572924
6 4226942	3 8449340	-2 4348401	-2 7517925	-13 6226942	-13 6311050
6 4971687	3 9797636	-2 3673465	-2 6702423	-13 5971687	-13 6050471
6 5717426	4 1143191	-2 3000000	-2 5892754	-13 5717426	-13 5791167
6 6464152	4 2485892	-2 2328013	-2 5088858	-13 5464152	-13 5533119
6 7211857	4 3825621	-2 1657515	-2 4290674	-13 5211857	-13 5276307
6 7960534	4 5162260	-2 0988513	-2 3498141	-13 4960574	-13 5020713
6 8710176	4 6495687	-2 0321016	-2 2711198	-13 4710176	-13 4766318
6 9460776	4 7825778	-1 9655034	-2 1929781	-13 4460776	-13 4513107
7 0212328	4 9152409	-1 8990574	-2 1153827	-13 4212328	-13 4261060
7 0964823	5 0475452	-1 8327645	-2 0383272	-13 3964823	-13 4010162
7 1718255	5 1794775	-1 7666256	-1 9618052	-13 3718255	-13 3760396
7 2472617	5 3110247	-1 7006415	-1 8858102	-13 3472617	-13 3511747
7 3227903	5 4421733	-1 6348132	-1 8103356	-13 3227903	-13 3264197
7 3984105	5 5729096	-1 5691414	- 7353748	-13 2984105	-13 3017734
7 4741216	5 7032195	-1 5036271	1 6609214	-13 2741216	-13 2772341
7 5499230	5 8330889	1 4382710	-1 5869686	-13 2499230	-13 2528003
7 6258141	5 9625033	-1 3730741	-1 5135099	-13 2258141	-13 2284708
7 7017941	6 0914180	1 3080371	-1 4405386	-13 2017941	-13 2042441
7 7778623	6 2199061	-1 2431610	-1 3680482	-13 1778623	-13 1801188
7 8540182	6 3478695	1 1784465	-1 2960320	-13 1540182	-13 1560937
7 9302617	6 4753137	1 1138945	-1 2244833	-13 1302611	-13 1321674
8 0065903	6 6022282	1 0495058	1 1533957	-13 1065903	13 1083387
8 0830057	6 7285960	0 9853813	1 0827625	13 0800052	13 0846063

$J_{K_{-1}K_1}$ / J_τ / K	$3_{1,2}$ / 3_{-1}	$3_{1,3}$ / 3_{-2}	$3_{0,3}$ / 3_{-3}	$4_{4,0}$ / 4_4	$4_{4,1}$ / 4_3
.50	1.5000000	−6.8102496	−6.8245553	16.3560102	15.9852813
.51	1.5598120	−6.7928355	−6.8062252	16.4065678	16.0212218
.52	1.6192463	−6.7754718	−6.7879887	16.4577983	16.0573281
.53	1.6783001	−6.7581583	−6.7698442	16.5097170	16.0936011
.54	1.7369708	−6.7408950	−6.7517904	16.5623394	16.1300415
.55	1.7952560	−6.7236819	−6.7338260	16.6156811	16.1666501
.56	1.8531531	−6.7065190	−6.7159496	16.6697581	16.2034278
.57	1.9106599	−6.6894061	−6.6981600	16.7245864	16.2403754
.58	1.9677741	−6.6723431	−6.6804559	16.7801821	16.2774936
.59	2.0244936	−6.6553302	−6.6628360	16.8365616	16.3147833
.60	2.0808164	−6.6383671	−6.6452990	16.8937412	16.3522452
.61	2.1367404	−6.6214539	−6.6278439	16.9517374	16.3898800
.62	2.1922640	−6.6045904	−6.6104694	17.0105666	16.4276887
.63	2.2473854	−6.5877767	−6.5931743	17.0702455	16.4656719
.64	2.3021031	−6.5710126	−6.5759574	17.1307904	16.5038304
.65	2.3564155	−6.5542981	−6.5588178	17.1922180	16.5421649
.66	2.4103213	−6.5376332	−6.5417541	17.2545444	16.5806763
.67	2.4638193	−6.5210177	−6.5247654	17.3177860	16.6193651
.68	2.5169084	−6.5044516	−6.5078506	17.3819590	16.6582322
.69	2.5695876	−6.4879349	−6.4910085	17.4470791	16.6972783
.70	2.6218561	−6.4714674	−6.4742383	17.5131622	16.7365041
.71	2.6737131	−6.4550492	−6.4575387	17.5802235	16.7759102
.72	2.7251580	−6.4386800	−6.4409090	17.6482782	16.8154975
.73	2.7761905	−6.4223600	−6.4243480	17.7173411	16.8552666
.74	2.8268101	−6.4060890	−6.4078548	17.7874264	16.8952181
.75	2.8770166	−6.3898669	−6.3914284	17.8585480	16.9353527
.76	2.9268101	−6.3736936	−6.3750679	17.9307193	16.9756712
.77	2.9761905	−6.3575692	−6.3587724	18.0039531	17.0161741
.78	3.0251580	−6.3414935	−6.3425409	18.0782618	17.0568621
.79	3.0737131	−6.3254664	−6.3263727	18.1536569	17.0977358
.80	3.1218561	−6.3094879	−6.3102667	18.2301493	17.1387959
.81	3.1695876	−6.2935579	−6.2942222	18.3077494	17.1800430
.82	3.2169084	−6.2776764	−6.2782382	18.3864667	17.2214776
.83	3.2638193	−6.2618432	−6.2623140	18.4663098	17.2631005
.84	3.3103213	−6.2460582	−6.2464488	18.5472866	17.3049120
.85	3.3564155	−6.2303215	−6.2306416	18.6294043	17.3469129
.86	3.4021031	−6.2146329	−6.2148918	18.7126689	17.3891037
.87	3.4473854	−6.1989923	−6.1991986	18.7970858	17.4314850
.88	3.4922640	−6.1833997	−6.1835611	18.8826591	17.4740572
.89	3.5367404	−6.1678550	−6.1679787	18.9693924	17.5168209
.90	3.5808164	−6.1523581	−6.1524505	19.0572879	17.5597766
.91	3.6244936	−6.1369089	−6.1369759	19.1463472	17.6029249
.92	3.6677741	−6.1215073	−6.1215542	19.2365707	17.6462662
.93	3.7106599	−6.1061534	−6.1061846	19.3279578	17.6898009
.94	3.7531531	−6.0908468	−6.0908664	19.4205070	17.7335297
.95	3.7952560	−6.0755877	−6.0755990	19.5142159	17.7774528
.96	3.8369708	−6.0603759	−6.0603816	19.6090809	17.8215709
.97	3.8783001	−6.0452113	−6.0452137	19.7050976	17.8658842
.98	3.9192463	−6.0300938	−6.0300945	19.8022606	17.9103932
.99	3.9598120	−6.0150234	−6.0150235	19.9005638	17.9550983
1.00	4.0000000	−6.0000000	−6.0000000	20.0000000	18.0000000

$4_{3,1}$ 4_2	$4_{3,2}$ 4_1	$4_{2,2}$ 4_0	$4_{2,3}$ 4_{-1}	$4_{1,3}$ 4_{-2}	$4_{1,4}$ 4_{-3}	$4_{0,4}$ 4_{-4}
11.0827625	8.0830052	6.7285960	-0.9852813	-1.0827625	-13.0830052	-13.0846063
11.2125771	8.1595051	6.8544012	-0.9212218	-1.0125771	-13.0595051	-13.0609691
11.3428332	8.2360895	6.9796274	-0.8573281	-0.9428332	-13.0360895	-13.0374258
11.4735241	8.3127576	7.1042583	-0.7936011	-0.8735241	-13.0127576	-13.0139754
11.6046434	8.3895088	7.2282772	-0.7300415	-0.8046434	-12.9895088	-12.9906166
11.7361847	8.4663426	7.3516672	-0.6666501	-0.7361847	-12.9663426	-12.9673484
11.8681416	8.5432583	7.4744116	-0.6034278	-0.6681416	-12.9432583	-12.9441698
12.0005079	8.6202553	7.5964931	-0.5403754	-0.6005079	-12.9202553	-12.9210796
12.1332771	8.6973330	7.7178946	-0.4774936	-0.5332771	-12.8973330	-12.8980768
12.2664432	8.7744907	7.8385988	-0.4147833	-0.4664432	-12.8744907	-12.8751605
12.4000000	8.8517279	7.9585883	-0.3522452	-0.4000000	-12.8517279	-12.8523296
12.5339412	8.9290440	8.0778457	-0.2898800	-0.3339412	-12.8290440	-12.8295832
12.6682609	9.0064384	8.1963536	-0.2276887	-0.2682609	-12.8064384	-12.8069203
12.8029531	9.0839105	8.3140944	-0.1656719	-0.2029531	-12.7839105	-12.7843400
12.9380119	9.1614597	8.4310509	-0.1038304	-0.1380119	-12.7614597	-12.7618414
13.0734313	9.2390854	8.5472056	-0.0421649	-0.0734313	-12.7390854	-12.7394236
13.2092057	9.3167871	8.6625413	0.0193236	-0.0092057	-12.7167871	-12.7170858
13.3453291	9.3945642	8.7770410	0.0806348	0.0546708	-12.6945642	-12.6948271
13.4817961	9.4724161	8.8906876	0.1417677	0.1182038	-12.6724161	-12.6726466
13.6186010	9.5503423	9.0034644	0.2027216	0.1813989	-12.6503423	-12.6505436
13.7557383	9.6283421	9.1153551	0.2634958	0.2442616	-12.6283421	-12.6285173
13.8932024	9.7064151	9.2263433	0.3240897	0.3067975	-12.6064151	-12.6065668
14.0309882	9.7845607	9.3364132	0.3845024	0.3690117	-12.5845607	-12.5846915
14.1690901	9.8627784	9.4455494	0.4447333	0.4309098	-12.5627784	-12.5628905
14.3075031	9.9410675	9.5537367	0.5047818	0.4924968	-12.5410675	-12.5411632
14.4462219	10.0194276	9.6609607	0.5646472	0.5537780	-12.5194276	-12.5195087
14.5852415	10.0978582	9.7672071	0.6243287	0.6147584	-12.4978582	-12.4979265
14.7245569	10.1763586	9.8724626	0.6838258	0.6754430	-12.4763586	-12.4764158
14.8641630	10.2549284	9.9767140	0.7431378	0.7358369	-12.4549284	-12.4549759
15.0040551	10.3335671	10.0799492	0.8022641	0.7959448	-12.4335671	-12.4336062
15.1442284	10.4122740	10.1821566	0.8612040	0.8557715	-12.4122740	-12.4123060
15.2846781	10.4910489	10.2833252	0.9199569	0.9153218	-12.3910489	-12.3910746
15.4253996	10.5698910	10.3834449	0.9785223	0.9746003	-12.3698910	-12.3699116
15.5663883	10.6487999	10.4825063	1.0368994	1.0336116	-12.3487999	-12.3488162
15.7076398	10.7277751	10.5805011	1.0950879	1.0923601	-12.3277751	-12.3277878
15.8491496	10.8068161	10.6774215	1.1530870	1.1508503	-12.3068161	-12.3068258
15.9909133	10.8859224	10.7732608	1.2108962	1.2090866	-12.2859224	-12.2859298
16.1329267	10.9650936	10.8680132	1.2685149	1.2670732	-12.2650936	-12.2650990
16.2751856	11.0443290	10.9616738	1.3259427	1.3248143	-12.2443290	-12.2443329
16.4176858	11.1236283	11.0542386	1.3831790	1.3823141	-12.2236283	-12.2236311
16.5604232	11.2029910	11.1457049	1.4402233	1.4395767	-12.2029910	-12.2029929
16.7033939	11.2824166	11.2360705	1.4970750	1.4966060	-12.1824166	-12.1824178
16.8465940	11.3619046	11.3253345	1.5537337	1.5534059	-12.1619046	-12.1619053
16.9900195	11.4414545	11.4134970	1.6101990	1.6099804	-12.1414545	-12.1414549
17 1336666	11.5210659	11.5005590	1.6664702	1.6663333	-12.1210659	-12.1210661
17.2775317	11.6007383	11.5865225	1.7225471	1.7224682	-12.1007383	-12.1007384
17.4216110	11.6804713	11.6713905	1.7784290	1.7783889	-12.0804713	-12.0804714
17.5659010	11.7602644	11.7551668	1.8341157	1.8340989	-12.0602644	-12.0602644
17.7103982	11.8401172	11.8378565	1.8896067	1.8896017	-12.0401172	-12.0401172
17.8550989	11.9200292	11.9194653	1.9449016	1.9449010	-12.0200292	-12.0200292
18.0000000	12.0000000	12.0000000	2.0000000	2.0000000	-12.0000000	-12.0000000

$J_{K_{-1}K_1}$ / J_τ / K	$5_{5,0}$ 5_5	$5_{5,1}$ 5_4	$5_{4,1}$ 5_3	$5_{4,2}$ 5_2	$5_{3,2}$ 5_1	$5_{3,3}$ 5_0
.00	22.9882932	22.9782505	10.7258610	10.3923048	2.7375677	0.0000000
.01	23.0254185	23.0147054	10.8420307	10.4924780	2.9352064	0.1272720
.02	23.0627677	23.0513443	10.9591495	10.5929976	3.1335397	0.2545399
.03	23.1003451	23.0881691	11.0772326	10.6938635	3.3325482	0.3817995
.04	23.1381552	23.1251822	11.1962954	10.7950757	3.5322123	0.5090468
.05	23.1762024	23.1623856	11.3163532	10.8966340	3.7325125	0.6362775
.06	23.2144915	23.1997815	11.4374212	10.9985383	3.9334293	0.7634876
.07	23.2530274	23.2373722	11.5595148	11.1007884	4.1349430	0.8906728
.08	23.2918151	23.2751599	11.6826490	11.2033840	4.3370342	1.0178291
.09	23.3308598	23.3131460	11 8068389	11.3063249	4.5396830	1.1449523
.10	23.3701669	23.3513355	11.9320994	11.4096109	4.7428699	1.2720382
.11	23.4097420	23.3897282	12.0584454	11.5132415	4.9465752	1.3990827
.12	23.4495908	23.4283271	12.1858913	11.6172165	5.1507793	1.5260817
.13	23.4897193	23.4671349	12.3144515	11.7215353	5.3554624	1.6530308
.14	23.5301337	23.5061538	12.4441401	11.8261977	5.5606049	1.7799261
.15	23.5708404	23.5453864	12.5749710	11.9312031	5.7661870	1.9067632
.16	23.6118459	23.5848353	12.7069576	12.0365511	5.9721890	2.0335380
.17	23.6531573	23.6245028	12.8401132	12.1422411	6.1785912	2.1602463
.18	23.6947816	23.6643917	12.9744506	12.2482725	6.3853736	2.2868838
.19	23.7367261	23.7045045	13.1099823	12.3546449	6.5925165	2.4134464
.20	23.7789987	23.7448439	13.2467200	12.4613574	6.8000000	2.5399298
.21	23.8216071	23.7854125	13.3846755	12.5684096	7.0078040	2.6663297
.22	23.8645597	23.8262131	13.5238597	12.6758006	7.2159085	2.7926419
.23	23.9078651	23.8672483	13.6642831	12.7835299	7.4242934	2.9188621
.24	23.9515321	23.9085210	13.8059556	12.8915966	7.6329385	3.0449860
.25	23.9955699	23.9500340	13.9488866	13.0000000	7.8418233	3.1710094
.26	24.0399882	23.9917902	14.0930848	13.1087392	8.0509274	3.2969279
.27	24.0847969	24.0337923	14.2385583	13.2178134	8.2602302	3.4227371
.28	24.1300063	24.0760434	14.3853146	13.3272218	8.4697108	3.5484328
.29	24.1756274	24.1185463	14.5333604	13.4369635	8.6793483	3.6740106
.30	24.2216712	24.1613042	14.6827017	13.5470374	8.8891213	3.7994661
.31	24.2681494	24.2043199	14.8333439	13.6574428	9.0990085	3.9247950
.32	24.3150741	24.2475965	14.9852915	13.7681786	9.3089883	4.0499927
.33	24.3624580	24.2911372	15.1385482	13.8792438	9.5190385	4.1750550
.34	24.4103142	24.3349451	15.2931172	13.9906373	9.7291369	4.2999773
.35	24.4586563	24.3790233	15.4490005	14.1023582	9.9392610	4.4247520
.36	24.5074985	24.4233751	15.6061998	14.2144053	10.1493877	4.5493842
.37	24.5568557	24.4680036	15.7647155	14.3267774	10.3594937	4.6738599
.38	24.6067433	24.5129121	15.9245475	14.4394736	10.5695552	4.7981777
.39	24.6571773	24.5581040	16.0856949	14.5524926	10.7795481	4.9223331
.40	24.7081746	24.6035826	16.2481557	14.6658333	10.9894477	5.0463216
.41	24.7597524	24.6493513	16.4119275	14.7794943	11.1992287	5.1701386
.42	24.8119291	24.6954134	16.5770068	14.8934746	11.4088654	5.2937795
.43	24.8647234	24.7417724	16.7433894	15.0077728	11.6183316	5.4172398
.44	24.9181552	24.7884318	16.9110703	15.1223877	11.8276002	5.5405147
.45	24.9722450	24.8353951	17.0800439	15.2373181	12.0366436	5.6635997
.46	25.0270141	24.8826659	17.2503037	15.3525624	12.2454337	5.7864901
.47	25.0824850	24.9302477	17.4218425	15.4681196	12.4539413	5.9091813
.48	25.1386808	24.9781442	17.5946523	15.5839881	12.6621368	6.0316685
.49	25.1956258	25.0263589	17.7687245	15.7001666	12.8699895	6.1539471
.50	25.2533452	25.0748956	17.9440500	15.8166538	13.0774679	6.2760123

$5_{2,3}$ 5_{-1}	$5_{2,4}$ 5_{-2}	$5_{1,4}$ 5_{-3}	$5_{1,5}$ 5_{-4}	$5_{0,5}$ 5_{-5}	$6_{6,0}$ 6_{6}
-2.7375677	-10.3923048	-10.7258610	-22.9782505	-22.9882932	33.567821
-2.5406430	-10.2924780	-10.6106250	-22.9419775	-22.9513877	33.611729
-2.3444515	-10.1929976	-10.4963075	-22.9058842	-22.9146980	33.655881
-2.1490124	-10.0938635	-10.3828933	-22.8699687	-22.8782202	33.700283
-1.9543449	-9.9950757	-10.2703675	-22.8342290	-22.8419505	33.744939
-1.7604680	-9.8966340	-10.1587149	-22.7986631	-22.8058852	33.789853
-1.5674004	-9.7985383	-10.0479209	-22.7632691	-22.7700208	33.835030
-1.3751609	-9.7007884	-9.9379705	-22.7280450	-22.7343539	33.880475
-1.1837679	-9.6033840	-9.8288493	-22.6929890	-22.6988811	33.926193
-0.9932397	-9.5063249	-9 7205429	-22.6580992	-22.6635991	33.972188
-0.8035945	-9.4096109	-9.6130369	-22.6233738	-22.6285049	34.018465
-0.6148500	-9.3132415	-9.5063173	-22.5888109	-22.5935954	34.065031
-0.4270237	-9.2172165	-9.4003702	-22.5544088	-22.5588675	34.111891
-0.2401330	-9.1215353	-9.2951818	-22.5201658	-22.5243184	34.159051
-0 0541948	-9.0261977	-9 1907387	-22.4860800	-22.4899452	34.206516
0.1307744	-8.9312031	-9.0870274	-22.4521497	-22.4557454	34.254294
0.3147584	-8.8365511	-8.9840350	-22.4183733	-22.4217161	34.302389
0.4977415	-8.7422411	-8.8817485	-22.3847492	-22.3878548	34.350810
0.6797083	-8.6482725	-8.7801552	-22.3512756	-22.3541590	34.399562
0.8606439	-8.5546449	-8.6792427	-22.3179510	-22.3206262	34.448654
1.0405340	-8.4613574	-8.5789987	-22.2847737	-22.2872541	34.498092
1.2193647	-8.368409б	-8.4794111	-22.2517422	-22.2540403	34.547884
1.3971228	-8.2758006	-8.3804683	-22.2188550	-22.2209825	34.598039
1.5737955	-8.1835299	-8.2821585	-22.1861105	-22.1880786	34.648565
1.7493708	-8.0915966	-8.1844706	-22.1535071	-22.1553264	34.699470
1.9238372	-8.0000000	-8.0873932	-22.1210435	-22.1227238	34.750764
2.0971840	-7.9087392	-7.9909156	-22.0887181	-22.0902688	34.802456
2.2694010	-7.8178134	-7.8950271	-22.0565295	-22.0579594	34.854555
2.4404789	-7.7272218	-7.7997172	-22.0244763	-22.0257936	34.907073
2.6104090	-7.6369635	-7.7049757	-21.9925570	-21.9937695	34.960019
2.7791835	-7.5470374	-7.6107925	-21.9607703	-21.9618853	35.013406
2.9467952	-7.4574428	-7.5171580	-21.9291149	-21.9301391	35.067244
3.1132378	-7.3681786	-7.4240624	-21.8975893	-21.8985293	35.121545
3.2785058	-7.2792438	-7.3314965	-21.8661922	-21.8670541	35.176323
3.4425945	-7.1906373	-7.2394511	-21.8349224	-21.8357117	35.231591
3.6055000	-7.1023582	-7.1479173	-21.8037785	-21.8045006	35.287369
3.7672193	-7.0144053	-7.0568862	-21.7727593	-21.7734192	35.343653
3.9277502	-6.9267774	-6.9663494	-21.7418635	-21.7424658	35.400476
4.0870914	-6.8394736	-6.8762986	-21.7110899	-21.7116390	35.457849
4.2452422	-6.7524926	-6.7867255	-21.6804372	-21.6809371	35.515788
4.4022031	-6.6658333	-6.6976223	-21.6499043	-21.6503589	35.574312
4.5579752	-6.5794943	-6.6089812	-21.6194899	-21.6199027	35.633437
4.7125605	-6.4934746	-6.5207945	-21.5891929	-21.5895673	35.693185
4.8659618	-6.4077728	-6.4330550	-21.5590122	-21.5593512	35.753575
5.0181827	-6.3223877	-6.3457554	-21.5289466	-21.5292531	35.814628
5.1692276	-6 2373181	-6.258 8886	-21.4989949	-21.4992716	35.876368
5.3191018	-6.1525624	-6.1724479	-21.4691561	-21.4694055	35.938817
5.4678110	-6.0681196	-6.0864264	-21.4394291	-21.4396535	36.002002
5.6153621	-5.9839881	-6.0008177	-21.4098128	-21.4100144	36.065948
5.7617623	-5.9001666	-5.9156154	-21.3803061	-21.3804869	36.130684
5.9070198	-5.8166538	-5.8308132	-21.3509080	-21.3510698	36.196238

$J_{K_{-1}K_1}$ / J_τ / κ	$5_{5,0}$ / 5_5	$5_{5,1}$ / 5_4	$5_{4,1}$ / 5_3	$5_{4,2}$ / 5_2	$5_{3,2}$ / 5_1
.50	25.2533452	25.0748956	17.9440500	15.8166538	13.0774679
.51	25.3118653	25.1237580	18.1206188	15.9334482	13.2845399
.52	25.3712134	25.1729498	18.2984204	16.0505483	13.4911720
.53	25.4314179	25.2224748	18.4774437	16.1679528	13.6973300
.54	25.4925086	25.2723368	18.6576772	16.2856602	13.9029787
.55	25.5545163	25.3225395	18.8391086	16.4036691	14.1080819
.56	25.6174729	25.3730870	19.0217252	16.5219778	14.3126021
.57	25.6814119	25.4239830	19.2055141	16.6405849	14.5165007
.58	25.7463678	25.4752314	19.3904616	16.7594890	14.7197382
.59	25.8123765	25.5268363	19.5765538	16.8786884	14.9222736
.60	25.8794753	25.5788015	19.7637763	16.9981816	15.1240649
.61	25.9477029	25.6311311	19.9521147	17.1179671	15.3250687
.62	26.0170992	25.6838291	20.1415539	17.2380433	15.5252404
.63	26.0877057	25.7368994	20.3320787	17.3584085	15.7245342
.64	26.1595652	25.7903462	20.5236736	17.4790613	15.9229029
.65	26.2327217	25.8441735	20.7163231	17.6000000	16.1202982
.66	26.3072209	25.8983854	20.9100113	17.7212229	16.3166703
.67	26.3831097	25.9529860	21.1047221	17.8427285	16.5119683
.68	26.4604363	26.0079795	21.3004396	17.9645152	16.7061400
.69	26.5392502	26.0633699	21.4971474	18.0865812	16.8991323
.70	26.6196019	26.1191614	21.6948293	18.2089250	17.0908906
.71	26.7015435	26.1753582	21.8934690	18.3315448	17.2813594
.72	26.7851276	26.2319645	22.0930501	18.4544391	17.4704826
.73	26.8704080	26.2889843	22.2935563	18.5776061	17.6582027
.74	26.9574393	26.3464220	22.4949712	18.7010441	17.8444620
.75	27.0462767	26.4042817	22.6972787	18.8247516	18.0292020
.76	27.1369758	26.4625675	22.9004623	18.9487268	18.2123637
.77	27.2295926	26.5212837	23.1045061	19.0729679	18.3938882
.78	27.3241830	26.5804345	23.3093939	19.1974734	18.5737164
.79	27.4208028	26.6400240	23.5151098	19.3222414	18.7517895
.80	27.5195076	26.7000564	23.7216380	19.4472704	18.9280493
.81	27.6203519	26.7605359	23.9289629	19.5725585	19.1024382
.82	27.7233894	26.8214667	24.1370689	19.6981041	19.2748998
.83	27.8286726	26.8828528	24.3459407	19.8239055	19.4453790
.84	27.9362523	26.9446985	24.5555631	19.9499610	19.6138224
.85	28.0461772	27.0070078	24.7659211	20.0762688	19.7801787
.86	28.1584940	27.0697848	24.9769998	20.2028272	19.9443989
.87	28.2732464	27.1330337	25.1887848	20.3296345	20.1064365
.88	28.3904755	27.1967584	25.4012615	20.4566890	20.2662484
.89	28.5102189	27.2609630	25.6144158	20.5839890	20.4237945
.90	28.6325106	27.3256515	25.8282337	20.7115327	20.5790387
.91	28.7573807	27.3908278	26.0427015	20.8393185	20.7319485
.92	28.8848553	27.4564958	26.2578057	20.9673446	20.8824959
.93	29.0149559	27.5226595	26.4735329	21.0956093	21.0306573
.94	29.1476994	27.5893227	26.6898700	21.2241109	21.1764135
.95	29.2830981	27.6564891	26.9068043	21.3528477	21.3197506
.96	29.4211592	27.7241625	27.1243232	21.4818180	21.4606592
.97	29.5618851	27.7923467	27.3424142	21.6110201	21.5991351
.98	29.7052731	27.8610453	27.5610652	21.7404522	21.7351791
.99	29.8513155	27.9302619	27.7802643	21.8701127	21.8687971
1.00	30.0000000	28.0000000	28.0000000	22.0000000	22.0000000

$5_{3,3}$ 5_0	$5_{2,3}$ 5_{-1}	$5_{2,4}$ 5_{-2}	$5_{1,4}$ 5_{-3}	$5_{1,5}$ 5_{-4}	$5_{0,5}$ 5_{-5}	$6_{6,0}$ 6_6
6.2760123	5.9070198	-5.8166538	-5.8308132	-21.3509080	-21.3510698	36.196238
6.3978594	6.0511432	-5.7334482	-5.7464052	-21.3216175	-21.3217620	36.262641
6.5194837	6.1941419	-5.6505483	-5.6623854	-21.2924335	-21.2925624	36.329927
6.6408803	6.3360259	-5.5679528	-5.5787480	-21.2633551	-21.2634697	36.398130
6.7620444	6.4768057	-5.4856602	-5.4954874	-21.2343812	-21.2344829	36.467286
6.8829713	6.6164924	-5.4036691	-5.4125982	-21.2055109	-21.2056010	36.537434
7.0036562	6.7550975	5.3219778	-5.3300750	-21.1767432	-21.1768228	36.608614
7.1240941	6.8926331	-5.2405849	-5.2479126	-21.1480771	-21.1481473	36.680870
7.2442803	7.0291118	-5.1594890	-5.1661060	-21.1195118	-21.1195734	36.754248
7.3642099	7.1645465	-5.0786884	-5.0846501	-21.0910463	-21.0911003	36.828795
7.4838781	7.2989505	-4.9981816	-5.0035402	-21.0626797	-21.0627268	36.904563
7.6032798	7.4323374	-4.9179671	-4.9227716	-21.0344110	-21.0344521	36.981607
7.7224103	7.5647212	-4.8380433	-4.8423397	-21.0062395	-21.0062752	37.059982
7.8412647	7.6961163	-4.7584085	-4.7622400	-20.9781641	-20.9781950	37.139751
7.9598379	7.8265371	-4.6790613	-4.6824681	-20.9501842	-20.9502108	37.220978
8.0781252	7.9559984	-4.6000000	-4.6030200	-20.9222987	-20.9223216	37.303729
8.1961215	8.0845152	-4.5212229	-4.5238913	-20.8945069	-20.8945265	37.388078
8.3138219	8.2121025	-4.4427285	-4.4450781	-20.8668080	-20.8668247	37.474101
8.4312216	8.3387756	-4.3645152	-4.3665764	-20.8392011	-20.8392152	37.561878
8.5483155	8.4645498	-4.2865812	-4.2883825	-20.8116854	-20.8116973	37.651494
8.6650986	8.5894407	-4.2089250	-4.2104925	-20.7842601	-20.7842701	37.743039
8.7815662	8.7134637	-4.1315448	-4.1329030	-20.7569244	-20.7569328	37.836608
8.8977132	8.8366344	-4.0544391	-4.0556102	-20.7296777	-20.7296846	37.932300
9.0135346	8.9589683	-3.9776061	-3.9786108	-20.7025190	-20.7025247	38.030221
9.1290256	9.0804810	-3.9010441	-3.9019014	-20.6754476	-20.6754523	38.130481
9.2441812	9.2011880	-3.8247516	-3.8254787	-20.6484629	-20.6484667	38.233196
9.3589964	9.3211047	-3.7487268	-3.7493396	-20.6215640	-20.6215671	38.338486
9.4734665	9.4402466	-3.6729679	-3.6734808	-20.5947502	-20.5947527	38.446478
9.5875864	9.5586289	-3.5974734	-3.5978994	-20.5680209	-20.5680229	38.557304
9.7013513	9.6762670	-3.5222414	-3.5225924	-20.5413753	-20.5413768	38.671100
9.8147563	9.7931758	-3.4472704	-3.4475569	-20.5148127	-20.5148139	38.788007
9.9277965	9.9093704	-3.3725585	-3.3727901	-20.4883325	-20.4883334	38.908170
10.0404672	10.0248656	-3.2981041	-3.2982893	-20.4619339	-20.4619346	39.031738
10.1527634	10.1396760	-3.2239055	-3.2240517	-20.4356163	-20.4356168	39.158863
10.2646805	10.2538162	-3.1499610	-3.1500748	-20.4093790	-20.4093794	39.289698
10.3762136	10.3673006	-3.0762688	-3.0763560	-20.3832214	-20.3832217	39.424399
10.4873580	10.4801432	-3.0028272	-3.0028929	-20.3571429	-20.3571430	39.563119
10.5981089	10.5923580	-2.9296345	-2.9296830	-20.3311427	-20.3311428	39.706012
10.7084618	10.7039588	-2.8566890	-2.8567239	-20.3052203	-20.3052204	39.853228
10 8184120	10.8149592	-2.7839890	-2.7840135	-20.2793750	-20.2793751	40.004911
10.9279548	10.9253726	-2.7115327	-2.7115493	-20.2536063	-20.2536064	40.161202
11.0370857	11.0352120	-2.6393185	-2.6393293	-20.2279135	-20.2279136	40.322230
11.1458002	11.1444904	-2.5673446	-2.5673513	-20.2022961	-20.2022961	40.488117
11.2540939	11.2532205	-2.4956093	-2.4956132	-20.1767534	-20.1767534	40.658971
11.3619622	11.3614148	-2.4241109	-2.4241130	-20.1512849	-20.1512849	40.834889
11.4694009	11.4690856	-2.3528477	-2.3528487	-20.1258900	-20.1258900	41.015949
11.5764056	11.5762449	-2.2818180	-2.2818184	-20.1005681	-20.1005681	41.202217
11.6829720	11.6829045	-2.2110201	-2.2110202	-20.0753188	-20.0753188	41.393738
11.7890959	11.7890760	-2.1404522	-2.1404522	-20.0501413	-20.0501413	41.590539
11.8947733	11.8947708	-2.0701127	-2.0701127	-20.0250352	-20.0250352	41 792630
12.0000000	12.0000000	-2 0000000	-2.0000000	-20.0000000	-20.0000000	42.000000

$J_{K-1}\,K_1$ / J_T / K	$6_{6,1}$ / 6_5	$6_{5,1}$ / 6_4	$6_{5,2}$ / 6_3	$6_{4,2}$ / 6_2	$6_{4,3}$ / 6_1	$6_{3,3}$ / 6_0
.00	33.565539	18.330302	18.228650	7.014366	5.663111	0.000000
.01	33.609259	18.462197	18.354039	7.251477	5.844584	0.297136
.02	33.653211	18.595039	18.480014	7.490377	6.026405	0.594232
.03	33.697396	18.728847	18.606580	7.731060	6.208566	0.891250
.04	33.741820	18.863644	18.733738	7.973520	6.391061	1.188148
.05	33.786485	18.999452	18.861495	8.217745	6.573881	1.484888
.06	33.831394	19.136292	18.989852	8.463726	6.757020	1.781430
.07	33.876551	19.274188	19.118814	8.711449	6.940470	2.077733
.08	33.921959	19.413163	19.248385	8.960902	7.124224	2.373758
.09	33.967623	19.553243	19.378567	9.212068	7.308274	2.669464
.10	34.013546	19.694451	19.509364	9.464931	7.492612	2.964811
.11	34.059731	19.836815	19.640780	9.719474	7.677231	3.259758
.12	34.106183	19.980360	19.772819	9.975676	7.862123	3.554264
.13	34.152905	20.125113	19.905482	10.233517	8.047279	3.848288
.14	34.199901	20.271102	20.038774	10.492974	8.232693	4.141790
.15	34.247176	20.418355	20.172698	10.754026	8.418355	4.434727
.16	34.294734	20.566902	20.307258	11.016647	8.604257	4.727057
.17	34.342579	20.716772	20.442455	11.280812	8.790392	5.018739
.18	34.390715	20.867994	20.578293	11.546494	8.976750	5.309730
.19	34.439146	21.020601	20.714776	11.813666	9.163324	5.599987
.20	34.487879	21.174624	20.851905	12.082300	9.350104	5.889468
.21	34.536916	21.330094	20.989684	12.352365	9.537083	6.178130
.22	34.586262	21.487044	21.128116	12.623832	9.724251	6.465929
.23	34.635924	21.645508	21.267202	12.896669	9.911599	6.752821
.24	34.685904	21.805519	21.406947	13.170846	10.099119	7.038764
.25	34.736210	21.967110	21.547351	13.446327	10.286802	7.323712
.26	34.786844	22.130317	21.688419	13.723082	10.474638	7.607623
.27	34.837814	22.295175	21.830151	14.001075	10.662618	7.890452
.28	34.889124	22.461717	21.972550	14.280272	10.850733	8.172155
.29	34.940780	22.629980	22.115619	14.560637	11.038973	8.452688
.30	34.992787	22.800000	22.259359	14.842135	11.227330	8.732007
.31	35.045151	22.971810	22.403773	15.124729	11.415793	9.010068
.32	35.097878	23.145448	22.548862	15.408382	11 604352	9.286828
.33	35.150974	23.320949	22.694628	15.693058	11.792999	9.562244
.34	35.204445	23.498348	22.841073	15.978717	11.981722	9.836272
.35	35.258296	23.677680	22.988198	16.265321	12 170512	10.108870
.36	35.312536	23.858979	23.136005	16.552831	12.359359	10.379996
.37	35.367169	24.042281	23.284495	16.841208	12 548252	10.649609
.38	35.422202	24.227618	23.433669	17.130411	12.737181	10.917668
.39	35.477643	24.415025	23.583530	17.420400	12.926136	11.184134
.40	35.533498	24.604532	23.734077	17.711134	13.115106	11.448969
.41	35.589775	24.796171	23.885311	18.002571	13 304081	11.712134
.42	35.646479	24.989973	24.037235	18.294668	13.493048	11.973593
.43	35.703619	25.185966	24.189847	18.587382	13 681999	12.233312
.44	35.761203	25.384178	24.343150	18.880669	13.870920	12.491257
.45	35.819237	25.584636	24.497143	19.174485	14 059802	12.747395
.46	35.877729	25.787364	24.651827	19.468785	14.248633	13.001697
.47	35.936688	25.992386	24.807202	19.763522	14.437401	13.254134
.48	35.996122	26.199723	24.963269	20.058648	14.626096	13.504680
.49	36.056038	26.409394	25.120027	20.354116	14.814704	13.753309
.50	36.116446	26.621416	25.277476	20.649876	15.003214	14.000000

$6_{3,4}$ 6_{-1}	$6_{2,4}$ 6_{-2}	$6_{2,5}$ 6_{-3}	$6_{1,5}$ 6_{-4}	$6_{1,6}$ 6_{-5}	$6_{0,6}$ 6_{-6}
-5.663111	-7.014366	-18.228650	-18.330302	-33.565539	-33.567821
-5.481991	-6.779050	-18.103844	-18.199334	-33.522047	-33.524155
-5.301233	-6.545531	-17.979616	-18.069272	-33.478780	-33.480727
-5.120844	-6.313812	-17.855963	-17.940098	-33.435735	-33.437531
-4.940828	-6.083893	-17.732881	-17.811793	-33.392909	-33.394566
-4.761195	-5.855772	-17.610366	-17.684341	-33.350300	-33.351827
-4.581949	-5.629446	-17.488414	-17.557722	-33.307903	-33.309310
-4.403097	-5.404912	-17.367021	-17.431921	-33.265717	-33.267012
-4.224646	-5.182164	-17.246184	-17.306922	-33.223739	-33.224930
-4.046601	-4.961194	-17.125897	-17.182707	-33.181965	-33.183061
-3.868970	-4.741995	-17.006158	-17.059263	-33.140394	-33.141401
-3.691757	-4.524557	-16.886962	-16.936573	-33.099023	-33.099948
-3.514969	-4.308869	-16.768306	-16.814624	-33.057849	-33.058698
-3.338612	-4.094919	-16.650184	-16.693402	-33.016870	-33.017649
-3.162691	-3.882694	-16.532594	-16.572892	-32.976083	-32.976797
-2.987212	-3.672180	-16.415531	-16.453083	-32.935486	-32.936140
-2.812180	-3.463361	-16.298991	-16.333960	-32.895077	-32.895675
-2.637602	-3.256221	-16.182971	-16.215511	-32.854853	-32.855400
-2.463481	-3.050744	-16.067465	-16.097725	-32.814812	-32.815312
-2.289824	-2.846912	-15.952471	-15.980589	-32.774951	-32.775408
-2.116635	-2.644706	-15.837983	-15.864092	-32.735269	-32.735686
-1.943919	-2.444106	-15.723999	-15.748224	-32.695764	-32.696144
-1.771682	-2.245092	-15.610514	-15.632973	-32.656433	-32.656779
-1.599927	-2.047646	-15.497523	-15.518329	-32.617274	-32.617589
-1.428660	-1.851744	-15.385024	-15.404283	-32.578286	-32.578572
-1.257885	-1.657366	-15.273012	-15.290823	-32.539466	-32.539725
-1.087606	-1.464490	-15.161483	-15.177941	-32.500812	-32.501047
-0.917828	-1.273095	-15.050433	-15.065627	-32.462322	-32.462536
-0.748555	-1.083156	-14.939858	-14.953872	-32.423995	-32.424188
-0.579790	-0.894653	-14.829754	-14.842669	-32.385828	-32.386003
-0.411538	-0.707562	-14.720117	-14.732007	-32.347821	-32.347979
-0.243802	-0.521860	-14.610944	-14.621879	-32.309970	-32.310113
-0.076587	-0.337524	-14.502231	-14.512277	-32.272275	-32.272403
0.090104	-0.154532	-14.393973	-14.403193	-32.234733	-32.234848
0.256270	0.027138	-14.286167	-14.294620	-32.197343	-32.197447
0.421905	0.207512	-14.178809	-14.186550	-32.160103	-32.160196
0.587006	0.386610	-14.071895	-14.078975	-32.123011	-32.123095
0.751572	0.564457	-13.965421	-13.971890	-32.086067	-32.086142
0.915598	0.741074	-13.859384	-13.865287	-32.049268	-32.049335
1.079082	0.916483	-13.753780	-13.759159	-32.012613	-32.012672
1.242022	1.090706	-13.648605	-13.653501	-31.976099	-31.976153
1.404415	1.263766	-13.543856	-13.548305	-31.939727	-31.939775
1.566259	1.435683	-13.439528	-13.443566	-31.903494	-31.903536
1.727551	1.606479	-13.335618	-13.339278	-31.867399	-31.867436
1.888290	1.776175	-13.232123	-13.235435	-31.831440	-31.831473
2.048473	1.944791	-13.129040	-13.132032	-31.795616	-31.795645
2.208098	2.112348	-13.026363	-13.029062	-31.759926	-31.759952
2.367165	2.278866	-12.924090	-12.926521	-31.724368	-31.724390
2.525671	2.444363	-12.822218	-12.824403	-31.688940	-31.688960
2.683616	2.608860	-12.720743	-12.722703	-31.653643	-31.653660
2.840997	2.772374	-12.619661	-12.621416	-31.618473	-31.618489

$J_{K-1}K_1$ / J_T / K	$6_{6,1}$ / 6_5	$6_{5,1}$ / 6_4	$6_{5,2}$ / 6_3	$6_{4,2}$ / 6_2	$6_{4,3}$ / 6_1	$6_{3,3}$ / 6_0
.50	36.116446	26.621416	25.277476	20.649876	15.003214	14.000000
.51	36.177353	26.835806	25.435617	20.945878	15.191615	14.244731
.52	36.238769	27.052577	25.594449	21.242069	15.379894	14.487486
.53	36.300703	27.271740	25.753972	21.538396	15.568038	14.728247
.54	36.363163	27.493302	25.914185	21.834805	15.756036	14.967003
.55	36.426159	27.717272	26.075088	22.131238	15.943875	15.203742
.56	36.489700	27.943652	26.236680	22.427638	16.131542	15.438456
.57	36.553796	28.172445	26.398960	22.723943	16.319024	15.671139
.58	36.618457	28.403649	26.561927	23.020093	16.506309	15.901788
.59	36.683693	28.637262	26.725580	23.316021	16.693382	16.130402
.60	36.749514	28.873277	26.889918	23.611662	16.880231	16.356982
.61	36.815930	29.111686	27.054940	23.906945	17.066842	16.581534
.62	36.882952	29.352479	27.220645	24.201798	17.253202	16.804064
.63	36.950590	29.595643	27.387031	24.496145	17.439297	17.024582
.64	37.018856	29.841162	27.554096	24.789909	17.625113	17.243098
.65	37.087760	30.089019	27.721838	25.083006	17.810635	17.459626
.66	37.157315	30.339196	27.890257	25.375353	17.995850	17.674183
.67	37.227530	30.591669	28.059350	25.666858	18.180744	17.886787
.68	37.298419	30.846416	28.229115	25.957430	18.365301	18.097458
.69	37.369992	31.103411	28.399550	26.246970	18.549507	18.306218
.70	37.442262	31.362628	28.570653	26.535377	18.733347	18.513091
.71	37.515241	31.624037	28.742421	26.822544	18.916806	18.718102
.72	37.588941	31.887608	28.914853	27.108360	19.099870	18.921279
.73	37.663376	32.153311	29.087945	27.392709	19.282522	19.122650
.74	37.738556	32.421112	29.261696	27.675471	19.464748	19.322244
.75	37.814496	32.690977	29.436102	27.956518	19.646532	19.520093
.76	37.891209	32.962871	29.611161	28.235720	19.827857	19.716229
.77	37.968707	33.236760	29.786870	28.512942	20.008710	19.910684
.78	38.047004	33.512605	29.963226	28.788041	20.189072	20.103492
.79	38.126113	33.790371	30.140226	29.060873	20.368929	20.294688
.80	38.206048	34.070020	30.317867	29.331287	20.548265	20.484306
.81	38.286823	34.351513	30.496146	29.599130	20.727062	20.672382
.82	38.368452	34.634813	30.675060	29.864244	20.905306	20.858952
.83	38.450948	34.919881	30.854606	30.126471	21.082978	21.044051
.84	38.534326	35.206678	31.034779	30.385648	21.260064	21.227715
.85	38.618599	35.495167	31.215577	30.641613	21.436546	21.409981
.86	38.703783	35.785307	31.396996	30.894205	21.612407	21.590885
.87	38.789891	36.077062	31.579033	31.143263	21.787631	21.770462
.88	38.876938	36.370393	31.761684	31.388631	21.962202	21.948748
.89	38.964939	36.665262	31.944946	31.630156	22.136102	22.125780
.90	39.053907	36.961632	32.128813	31.867694	22.309316	22.301591
.91	39.143857	37.259466	32.313284	32.101108	22.481825	22.476216
.92	39.234805	37.558727	32.498354	32.330270	22.653614	22.649691
.93	39.326763	37.859380	32.684019	32.555066	22.824665	22.822049
.94	39.419748	38.161388	32.870275	32.775396	22.994963	22.993322
.95	39.513772	38.464717	33.057118	32.991173	23.164490	23.163545
.96	39.608852	38.769333	33.244544	33.202329	23.333231	23.332749
.97	39.705000	39.075202	33.432550	33.408812	23.501168	23.500966
.98	39.802231	39.382291	33.621130	33.610590	23.668286	23.668226
.99	39.900560	39.690567	33.810281	33.807651	23.834569	23.834561
1.00	40.000000	40.000000	34.000000	34.000000	24.000000	24.000000

$6_{3,4}$ 6_{-1}	$6_{2,4}$ 6_{-2}	$6_{2,5}$ 6_{-3}	$6_{1,5}$ 6_{-4}	$6_{1,6}$ 6_{-5}	$6_{0,6}$ 6_{-6}
2.840997	2.772374	-12.619661	-12.621416	-31.618473	-31.618489
2.997813	2.934924	-12.518969	-12.520538	-31.583431	-31.583445
3.154065	3.096529	-12.418664	-12.420063	-31.548515	-31.548526
3.309750	3.257206	-12.318742	-12.319988	-31.513723	-31.513733
3.464868	3.416971	-12.219200	-12.220306	-31.479054	-31.479063
3.619419	3.575842	-12.120035	-12.121015	-31.444507	-31.444515
3.773401	3.733835	-12.021243	-12.022109	-31.410082	-31.410088
3.926816	3.890967	-11.922821	-11.923585	-31.375776	-31.375781
4.079661	4.047251	-11.824766	-11.825438	-31.341588	-31.341593
4.231938	4.202705	-11.727075	-11.727664	-31.307519	-31.307523
4.383646	4.357342	-11.629745	-11.630260	-31.273565	-31.273569
4.534786	4.511177	-11.532773	-11.533221	-31.239727	-31.239730
4.685358	4.664225	-11.436154	-11.436544	-31.206003	-31.206006
4.835362	4.816497	-11.339887	-11.340225	-31.172393	-31.172395
4.984798	4.968009	-11.243969	-11.244260	-31.138894	-31.138896
5.133668	5.118772	-11.148396	-11.148646	-31.105507	-31.105508
5.281972	5.268799	-11.053166	-11.053379	-31.072230	-31.072231
5.429711	5.418102	-10.958274	-10.958457	-31.039062	-31.039063
5.576886	5.566694	-10.863720	-10.863875	-31.006002	-31.006002
5.723498	5.714585	-10.769499	-10.769630	-30.973049	-30.973050
5.869549	5.861786	-10.675610	-10.675719	-30.940202	-30.940203
6.015039	6.008309	-10.582048	-10.582140	-30.907461	-30.907462
6.159971	6.154164	-10.488812	-10.488888	-30.874824	-30.874825
6.304345	6.299360	-10.395898	-10.395961	-30.842291	-30.842291
6.448164	6.443908	-10.303305	-10.303356	-30.809860	-30.809860
6.591428	6.587816	-10.211028	-10.211070	-30.777531	-30.777531
6.734141	6.731095	-10.119067	-10.119100	-30.745303	-30.745303
6.876304	6.873753	-10.027417	-10.027444	-30.713174	-30.713174
7.017919	7.015799	-9.936076	-9.936098	-30.681145	-30.681145
7.158987	7.157240	-9.845043	-9.845059	-30.649214	-30.649214
7.299513	7.298086	-9.754313	-9.754326	-30.617380	-30.617380
7.439496	7.438343	-9.663886	-9.663896	-30.585643	-30.585643
7.578941	7.578019	-9.573758	-9.573765	-30.554002	-30.554002
7.717850	7.717121	-9.483927	-9.483932	-30.522456	-30.522456
7.856225	7.855657	-9.394390	-9.394394	-30.491004	-30.491004
7.994068	7.993633	-9.305145	-9.305148	-30.459646	-30.459646
8.131384	8.131056	-9.216191	-9.216193	-30.428381	-30.428381
8.268173	8.267931	-9.127523	-9.127525	-30.397207	-30.397207
8.404440	8.404266	-9.039141	-9.039142	-30.366125	-30.366125
8.540187	8.540065	-8.951042	-8.951042	-30.335133	-30.335133
8.675417	8.675334	-8.863223	-8.863223	-30.304231	-30.304231
8.810133	8.810080	-8.775683	-8.775683	-30.273418	-30.273418
8.944339	8.944306	-8.688419	-8.688419	-30.242694	-30.242694
9.078038	9.078018	-8.601429	-8.601429	-30.212057	-30.212057
9.211232	9.211222	-8.514711	-8.514711	-30.181507	-30.181507
9.343926	9.343921	-8.428263	-8.428263	-30.151044	-30.151044
9.476122	9.476119	-8.342083	-8.342083	-30.120666	-30.120666
9.607823	9.607823	-8.256168	-8.256168	-30.090374	-30.090374
9.739035	9.739035	-8.170518	-8.170518	-30.060165	-30.060165
9.869759	9.869759	-8.085129	-8.085129	-30.030041	-30.030041
10.000000	10.000000	-8.000000	-8.000000	-30.000000	-30.000000

$J_{K-1}K_1$ / J_7 / K	$7_{7,0}$ / 7_7	$7_{7,1}$ / 7_6	$7_{6,1}$ / 7_5	$7_{6,2}$ / 7_4	$7_{5,2}$ / 7_3	$7_{5,3}$ / 7_2
.00	46.151161	46.150665	28.027676	28.000000	13.416079	12.888603
.01	46.202045	46.201501	28.178025	28.148142	13.676825	13.118324
.02	46.253206	46.252609	28.329312	28.297063	13.939860	13.348888
.03	46.304646	46.303991	28.481557	28.446774	14.205225	13.580292
.04	46.356370	46.355653	28.634779	28.597281	14.472956	13.812531
05	46.408383	46.407398	28.788999	28.748594	14.743092	14.045600
.06	46.460691	46.459831	28.944237	28.900723	15.015671	14.279493
.07	46.513297	46.512356	29.100515	29.053675	15.290728	14.514205
.08	46.566207	46.565178	29.257857	29.207460	15.568298	14.749730
.09	46.619426	46.618301	29.416285	29.362088	15.848414	14.986063
.10	46.672959	46.671731	29.575824	29.517566	16.131110	15.223196
.11	46.726813	46.725471	29.736500	29.673905	16.416415	15.461123
.12	46.780993	46.779528	29.898338	29.831114	16.704358	15.699837
.13	46.835504	46.833906	30.061367	29.989201	16.994965	15.939330
.14	46.890354	46.888610	30.225614	30.148177	17.288263	16.179595
.15	46.945548	46.943646	30.391108	30.308051	17.584272	16.420624
.16	47.001092	46.999019	30.557881	30.468833	17.883014	16.662408
.17	47.056995	47.054736	30.725963	30.630531	18.184506	16.904940
.18	47.113262	47.110801	30.895388	30.793155	18.488763	17.148209
.19	47.169901	47.167221	31.066190	30.956715	18.795797	17.392207
.20	47.226920	47.224003	31.238404	31.121220	19.105618	17.636924
.21	47.284326	47.281151	31.412066	31.286681	19.418231	17.882350
.22	47.342128	47.338673	31.587216	31.453105	19.733640	18.128475
.23	47.400333	47.396576	31.763893	31.620504	20.051846	18.375288
.24	47.458951	47.454865	31.942137	31.788887	20.372845	18.622779
.25	47.517991	47.513549	32.121991	31.958263	20.696630	18.870937
.26	47.577462	47.572634	32.303500	32.128641	21.023193	19.119749
.27	47.637374	47.632127	32.486709	32.300032	21.352520	19.369204
.28	47.697736	47.692037	32.671665	32.472444	21.684594	19.619289
.29	47.758561	47.752371	32.858417	32.645888	22.019397	19.869993
.30	47.819858	47.813136	33.047017	32.820372	22.356906	20.121302
.31	47.881640	47.874342	33.237517	32.995906	22.697094	20.373204
.32	47.943918	47.935996	33.429971	33.172500	23.039932	20.625683
.33	48.006705	47.998108	33.624436	33.350161	23.385388	20.878728
.34	48.070014	48.060685	33.820968	33.528901	23.733427	21.132323
.35	48.133859	48.123738	34.019628	33.708726	24.084008	21.386453
.36	48.198254	48.187276	34.220477	33.889648	24.437093	21.641105
.37	48.263215	48.251308	34.423579	34.071674	24.792635	21.896262
.38	48.328757	48.315844	34.628998	34.254813	25.150589	22.151908
.39	48.394897	48.380894	34.836801	34.439073	25.510904	22.408029
.40	48.461652	48.446470	35.047057	34.624465	25.873529	22.664607
.41	48.529041	48.512582	35.259834	34.810994	26.238409	22.921626
.42	48.597083	48.579240	35.475205	34.998671	26.605486	23.179068
.43	48.665798	48.646458	35.693242	35.187502	26.974703	23.436916
.44	48.735207	48.714245	35.914018	35.377497	27.345998	23.695152
.45	48.805334	48.782615	36.137609	35.568661	27.719307	23.953757
.46	48.876201	48.851580	36.364090	35.761004	28.094564	24.212714
.47	48.947835	48.921152	36.593537	35.954532	28.471703	24.472002
.48	49.020261	48.991346	36.826028	36.149253	28.850654	24.731602
.49	49.093508	49.062174	37.061640	36.345173	29.231345	24.991494
.50	49.167606	49.133651	37.300448	36.542300	29.613703	25.251658

$\gamma_{4,3}$ γ_1	$\gamma_{4,4}$ γ_0	$\gamma_{3,4}$ γ_{-1}	$\gamma_{3,5}$ γ_{-2}	$\gamma_{2,5}$ γ_{-3}	$\gamma_{2,6}$ γ_{-4}
3.539564	0.000000	-3.539564	-12.888603	-13.416079	-28.000000
3.920105	0.264486	-3.160624	-12.659730	-13.157583	-27.852629
4.302184	0.528956	-2.783346	-12.431708	-12.901296	-27.706020
4.685739	0.793392	-2.407792	-12.204541	-12.647180	-27.560166
5.070705	1.057776	-2.034021	-11.978233	-12.395193	-27.415057
5.457018	1.322091	-1.662091	-11.752785	-12.145295	-27.270686
5.844613	1.586321	-1.292060	-11.528201	-11.897446	-27.127045
6.233424	1.850448	-0.923983	-11.304484	-11.651607	-26.984124
6.623386	2.114456	-0.557916	-11.081634	-11.407738	-26.841917
7.014432	2.378326	-0.193911	-10.859654	-11.165798	-26.700414
7.406495	2.642043	0.167980	-10.638546	-10.925750	-26.559609
7.799509	2.905588	0.527710	-10.418311	-10.687555	-26.419494
8.193406	3.168946	0.885230	-10.198949	-10.451175	-26.280061
8.588118	3.432100	1.240495	-9.980463	-10.216572	-26.141301
8.983577	3.695031	1.593462	-9.762851	-9.983710	-26.003209
9.379714	3.957724	1.944091	-9.546115	-9.752553	-25.865776
9.776461	4.220162	2.292345	-9.330254	-9.523066	-25.728996
10.173748	4.482329	2.638186	-9.115269	-9.295213	-25.592860
10.571507	4.744206	2.981584	-8.901159	-9.068960	-25.457362
10.969665	5.005779	3.322507	-8.687923	-8.844275	-25.322494
11.368154	5.267030	3.660930	-8.475561	-8.621125	-25.188251
11.766902	5.527943	3.996828	-8.264071	-8.399478	-25.054624
12.165837	5.788502	4.330181	-8.053452	-8.179303	-24.921608
12.564887	6.048690	4.660971	-7.843703	-7.960571	-24.789195
12.963979	6.308492	4.989182	-7.634822	-7.743250	-24.657379
13.363039	6.567890	5.314805	-7.426807	-7.527314	-24.526153
13.761994	6.826870	5.637829	-7.219656	-7.312733	-24.395512
14.160767	7.085416	5.958251	-7.013367	-7.099482	-24.265448
14.559283	7.343511	6.276069	-6.807938	-6.887532	-24.135955
14.957465	7.601140	6.591283	-6.603365	-6.676860	-24.007028
15.355235	7.858288	6.903897	-6.399647	-6.467440	-23.878660
15.752515	8.114939	7.213919	-6.196780	-6.259247	-23.750846
16.149223	8.371078	7.521358	-5.994761	-6.052259	-23.623578
16.545280	8.626691	7.826228	-5.793587	-5.846452	-23.496853
16.940603	8.881762	8.128544	-5.593254	-5.641805	-23.370663
17.335110	9.136276	8.428323	-5.393760	-5.438295	-23.245003
17.728716	9.390219	8.725586	-5.195100	-5.235903	-23.119868
18.121336	9.643578	9.020356	-4.997271	-5.034608	-22.995252
18.512883	9.896336	9.312658	-4.800269	-4.834390	-22.871149
18.903271	10.148481	9.602518	-4.604089	-4.635231	-22.747555
19.292410	10.400000	9.889964	-4.408729	-4.437113	-22.624465
19.680212	10.650877	10.175028	-4.214182	-4.240016	-22 501872
20.066587	10.901100	10.457741	-4.020446	-4.043925	-22.379772
20.451442	11.150657	10.738137	-3.827516	-3.848823	-22.258160
20.834687	11.399533	11.016249	-3.635388	-3.654692	-22.137030
21.216230	11.647717	11.292113	-3.444056	-3,461519	-22.016379
21.595977	11.895196	11.565766	-3.253516	-3.269287	-21.896201
21.973837	12.141958	11.837244	-3.063764	-3 077982	-21.776491
22.349717	12.387992	12.106586	-2.874794	-2.887589	-21.657246
22.723524	12.633285	12.373830	-2.686602	-2.698096	-21.538459
23.095167	12.877827	12.639013	-2.499183	-2.509487	-21.420127

$J_{K-1}\,K_1$ / J_r / K	$\gamma_{7,0}$ / γ_7	$\gamma_{7,1}$ / γ_6	$\gamma_{6,1}$ / γ_5	$\gamma_{6,2}$ / γ_4	$\gamma_{5,2}$ / γ_3
.50	49.167600	49.133651	37.300448	36.542300	29.613703
.51	49.242586	49.205791	37.542530	36.740639	29.997654
.52	49.318483	49.278609	37.787962	36.940196	30.383118
.53	49.395330	49.352120	38.036817	37.140979	30.770019
.54	49.473168	49.426340	38.289168	37.342993	31.158273
.55	49.552035	49.501285	38.545088	37.546242	31.547798
.56	49.631976	49.576973	38.804644	37.750733	31.938507
.57	49.713036	49.653419	39.067903	37.956470	32.330313
.58	49.795264	49.730642	39.334927	38.163458	32.723125
.59	49.878713	49.808660	39.605777	38.371701	33.116849
.60	49.963439	49.887492	39.880507	38.581204	33.511388
.61	50.049502	49.967156	40.159168	38.791970	33.906643
.62	50.136967	50.047674	40.441806	39.004002	34.302510
.63	50.225902	50.129064	40.728463	39.217304	34.698880
.64	50.316383	50.211349	41.019172	39.431878	35.095644
.65	50.408488	50.294550	41.313965	39.647728	35.492683
.66	50.502305	50.378688	41.612863	39.864854	35.889877
.67	50.597925	50.463787	41.915884	40.083260	36.287098
.68	50.695448	50.549871	42.223038	40.302946	36.684213
.69	50.794980	50.636962	42.534328	40.523913	37.081081
.70	50.896639	50.725087	42.849751	40.746163	37.477554
.71	51.000549	50.814271	43.169297	40.969696	37.873476
.72	51.106844	50.904539	43.492950	41.194512	38.268683
.73	51.215670	50.995918	43.820686	41.420610	38.663000
.74	51.327182	51.088437	44.152476	41.647991	39.056241
.75	51.441551	51.182123	44.488283	41.876652	39.448211
.76	51.558958	51.277005	44.828065	42.106594	39.838700
.77	51.679599	51.373112	45.171776	42.337814	40.227488
.78	51.803684	51.470476	45.519362	42.570310	40.614338
.79	51.931441	51.569127	45.870766	42.804080	40.999000
.80	52.063111	51.669096	46.225926	43.039122	41.381210
.81	52.198953	51.770417	46.584774	43.275432	41.760685
.82	52.339244	51.873123	46.947242	43.513006	42.137128
.83	52.484277	51.977247	47.313256	43.751842	42.510225
.84	52.634361	52.082824	47.682741	43.991936	42.879647
.85	52.789822	52.189889	48.055617	44.233282	43.245050
.86	52.951000	52.298478	48.431806	44.475877	43.606075
.87	53.118247	52.408627	48.811225	44.719715	43.962352
.88	53.291825	52.520373	49.193793	44.964792	44.313504
.89	53.472401	52.633755	49.579424	45.211101	44.659147
.90	53.660044	52.748809	49.968037	45.458637	44.998896
.91	53.855219	52.865575	50.359547	45.707393	45.332372
.92	54.058280	52.984091	50.753870	45.957365	45.659206
.93	54.269565	53.104397	51.150924	46.208543	45.979049
.94	54.489385	53.226532	51.550627	46.460923	46.291576
.95	54.718019	53.350536	51.952896	46.714496	46.596495
.96	54.955706	53.476450	52.357653	46.969256	46.893557
.97	55.202638	53.604313	52.764818	47.225194	47.182558
.98	55.458953	53.734165	53.174314	47.482302	47.463349
.99	55.724734	53.866048	53.586066	47.740574	47.735840
1.00	56.000000	54.000000	54.000000	48.000000	48.000000

$\gamma_{5,3}$ γ_2	$\gamma_{4,3}$ γ_1	$\gamma_{4,4}$ γ_0	$\gamma_{3,4}$ γ_{-1}	$\gamma_{3,5}$ γ_{-2}	$\gamma_{2,5}$ γ_{-3}	$\gamma_{2,6}$ γ_{-4}
25.251658	23.095167	12.877627	12.639013	-2.499183	-2.509487	-21.420127
25.512073	23 464554	13.121606	12.902176	-2.312531	-2.321751	-21.302245
25.772717	23.831597	13.364612	13.163357	-2.126643	-2.134875	-21.184809
26.033569	24.196207	13.606835	13.422595	-1.941513	-1.948847	-21.067815
26.294607	24.558298	13.848265	13.679929	-1.757135	-1.763654	-20.951258
26.555807	24.917786	14.088891	13.935397	-1.573504	-1.579286	-20.835133
26.817146	25.274590	14.328705	14.189038	-1.390616	-1.395731	-20.719438
27.078602	25.628631	14.567697	14.440889	-1.208466	-1.212978	-20.604168
27.340149	25.979835	14.805859	14.690989	-1.027047	-1.031018	-20.489318
27.601762	26.328130	15.043183	14.939374	-0.846355	-0.849839	-20.374885
27.863418	26.673451	15.279660	15.186081	-0.666384	-0 669432	-20.260864
28.125089	27.015736	15.515283	15.431145	-0.487130	-0.489788	-20.147253
28.386749	27.354928	15.750045	15.674602	-0.308587	-0.310897	-20.034047
28.648373	27.690976	15.983939	15.916486	-0.130749	-0.132751	-19.921243
28.909931	28.023835	16.216958	16.156831	0.046387	0.044660	-19.808836
29.171396	28.353466	16.449096	16.395670	0.222830	0.221345	-19.696824
29.432739	28.679836	16.680347	16.633034	0.398582	0.397311	-19.585202
29.693932	29.002920	16.910707	16.868956	0.573650	0.572566	-19.473967
29.954944	29.322697	17 140170	17.103465	0.748039	0.747119	-19.363116
30.215745	29.639157	17.368731	17.336591	0.921754	0.920977	-19.252645
30.476303	29.952293	17.596387	17.568364	1.094800	1.094147	-19.142551
30.736588	30.262107	17.823134	17.798810	1.267183	1.266637	-19.032830
30.996565	30.568607	18.048968	18.027956	1.438907	1.438454	-18 923480
31.256204	30.871810	18.273886	18.255830	1.609978	1.609604	-18.814496
31.515469	31.171737	18.497885	18.482455	1.780401	1.780095	-18.705877
31.774327	31.468417	18.720965	18.707857	1.950182	1 949932	-18.597618
32.032742	31.761883	18.943122	18.932059	2.119324	2.119123	-18.489716
32.290679	32.052177	19.164355	19.155083	2.287834	2.287673	-18.382169
32.548102	32.339343	19.384663	19.376952	2.455716	2.455589	-18.274974
32.804973	32.623434	19.604046	19.597685	2.622976	2.622876	-18.168127
33.061255	32.904503	19.822503	19.817304	2.789618	2.789540	-18.061625
33.316909	33.182612	20.040034	20.035828	2.955647	2.955587	-17.955466
33.571897	33.457823	20.256641	20.253275	3.121068	3.121023	-17.849647
33.826178	33.730203	20.472323	20.469663	3.285886	3.285852	-17.744166
34.079714	33.999821	20.687082	20.685009	3.450106	3.450081	-17.639018
34.332462	34.266751	20.900919	20.899329	3.613732	3.613714	-17 534202
34.584381	34.531065	21.113838	21.112639	3.776765	3 776757	-17.429715
34.835430	34.792840	21.325838	21.324953	3.939223	3.939214	-17.325554
35.085566	35.052153	21.536924	21.536286	4.101097	4.101091	-17.221717
35.334 '46	35.309080	21.747099	21.746652	4.262396	4.262392	-17.118200
35.582927	35.563701	21.956365	21.956062	4.423124	4.423122	-17.015002
35.830065	35.816094	22.164726	22.164529	4.583287	4.583286	-16.912120
36.076115	36.066336	22.372187	22.372064	4.742888	4 742888	-16.809552
36.321033	36.314506	22.578750	22.578679	4.901933	4.901932	-16.707294
36.564775	36.560680	22.784421	22.784383	5.060424	5.060424	-16.605345
36.807296	36.804935	22.989205	22.989187	5.218367	5.218367	-16.503702
37.048549	37.047346	23.193107	23.193100	5.375765	5.375765	-16.402363
37.288492	37.287986	23.396131	23.396129	5.532624	5.532624	-16.301326
37.527077	37.526928	23.598284	23.598284	5.688946	5.688946	-16.200587
37.764262	37.764243	23.799572	23.799572	5.844737	5 844737	-16.100146
38.000000	38.000000	24.000000	24.000000	6.000000	6.000000	-16.000000

J_K, K_1 / J_τ / K	7_{16} / 7_{-5}	7_{17} / 7_{-6}	7_{07} / 7_{-7}	8_{80} / 8_8	8_{81} / 8_7	8_{71} / 8_6
00	-28 027676	-46 150665	-46 151161	60 735655	60 735550	39 759911
01	27 878246	-46 100095	-46 100547	60 793581	60 793465	39 930332
02	-27 729720	-46 049789	46 050200	60 851816	60 851687	40 101738
03	27 582078	-45 999742	-46 000116	60 910365	60 910222	40 274146
04	-27 435305	-45 949952	-45 950291	60 969233	60 969074	40 447575
05	-27 289385	-45 900413	-45 900721	61 028426	61 028248	40 622043
06	-27 144302	-45 851123	-45 851403	61 087947	61 087750	40 797570
07	-27 000041	-45 802078	-45 802332	61 147803	61 147584	40 974175
08	-26 856588	-45 753274	-45 753505	61 207998	61 207757	41 151880
09	-26 713929	-45 704710	-45 704919	61 268540	61 268272	41 330706
10	-26 572050	-45 656380	-45 656570	61 329433	61 329136	41 510675
11	-26 430938	-45 608283	-45 608454	61 390684	61 390356	41 691811
12	-26 290581	-45 560415	-45 560570	61 452299	61 451935	41 874138
13	-26 150965	-45 512773	-45 512913	61 514284	61 513882	42 057680
14	-26 012080	-45 465354	-45 465480	61 576646	61 576201	42 242464
15	-25 873912	-45 418155	-45 418269	61 639392	61 638900	42 428516
16	-25 736452	-45 371173	-45 371276	61 702528	61 701984	42 615866
17	-25 599688	-45 324406	-45 324499	61 766062	61 765462	42 804541
18	-25 463610	-45 277851	-45 277934	61 830001	61 829379	42 994573
19	-25 328207	-45 231505	-45 231580	61 894354	61 893623	43 185992
20	-25 193469	-45 185366	-45 185433	61 959127	61 958321	43 378833
21	-25 059387	-45 139430	-45 139490	62 024330	62 023440	43 573129
22	-24 925950	-45 093696	-45 093750	62 089970	62 088990	43 768916
23	-24 793151	-45 048161	-45 048209	62 156058	62 154977	43 966232
24	-24 660979	-45 002823	-45 002866	62 222601	62 221410	44 165116
25	-24 529427	44 957678	-44 957717	62 289609	62 288298	44 365609
26	-24 398485	-44 912726	-44 912761	62 357093	62 355648	44 567752
27	-24 268146	-44 867964	-44 867994	62 425062	62 423472	44 771592
28	-24 138400	-44 823388	-44 823416	62 493527	62 491776	44 977173
29	-24 009242	-44 778999	-44 779023	62 562499	62 560572	45 184546
30	-23 880662	-44 734792	-44 734813	62 631989	62 629870	45 393761
31	-23 752654	-44 690766	-44 690 85	62 02010	62 699678	45 604871
32	-23 625210	-44 646919	-44 646936	62 772573	62 770009	45 817932
33	-23 498322	-44 603249	-44 603264	62 843692	62 840873	46 033002
34	-23 371985	-44 559754	-44 559767	62 915380	62 912280	46 250143
35	23 246192	-44 516431	-44 516443	62 987651	62 984244	46 469418
36	-23 120934	-44 473280	-44 473290	63 060 20	63 056775	46 690895
37	-22 996208	-44 430298	-44 430307	63 134003	63 129887	46 914644
38	-22 872005	-44 387484	-44 387491	63 208114	63 203592	47 140737
39	-22 748320	-44 344834	-44 344841	63 282872	63 277903	47 369253
40	-22 625147	-44 302349	-44 302355	63 358293	63 352914	47 600271
41	-22 502479	-44 260025	-44 260030	63 434397	63 428400	47 833875
42	-22 380312	-44 217862	-44 217866	63 511202	63 504614	48 070154
43	-22 258639	-44 175857	-44 175861	63 588728	63 581493	48 309200
44	-22 137455	-44 134009	-44 134012	63 666999	63 659051	48 551109
45	-22 016755	-44 092316	-44 092319	63 746035	63 737306	48 795980
46	-21 896533	-44 050777	-44 050780	63 825860	63 816273	49 043919
47	-21 776783	-44 009390	-44 009393	63 906501	63 895971	49 295035
48	-21 657502	-43 968154	-43 968156	63 987983	63 976418	49 549440
49	-21 538684	-43 927066	-43 927068	64 070335	64 057632	49 807254
50	-21 420324	-43 886126	-43 886128	64 153586	64 139632	50 068598

$8_{7\ 2}$ 8_5	$8_{6\ 2}$ 8_4	$8_{6\ 3}$ 8_3	$8_{5\ 3}$ 8_2	$8_{5,4}$ 8_1	$8_{4\ 4}$ 8_0
39 752915	22 072159	21 898573	8 668876	6 881208	0 000000
39 922668	22 357003	22 170240	9 100720	7 223494	0 516904
40 093348	22 644039	22 443229	9 536107	7 566464	1 033698
40 264966	22 933321	22 717547	9 975013	7 910094	1 550269
40 437536	23 224904	22 993197	10 417407	8 254360	2 066507
40 611071	23 518844	23 270185	10 863256	8 599239	2 582300
40 785584	23 815198	23 548515	11 312519	8 944706	3 097538
40 961090	24 114027	23 828190	11 765152	9 290736	3 612108
41 137601	24 415392	24 109215	12 221104	9 637304	4 125899
41 315133	24 719354	24 391592	12 680322	9 984384	4 638798
41 493699	25 025978	24 675324	13 142746	10 331949	5 150695
41 673314	25 335330	24 960413	13 608314	10 679975	5 661477
41 853993	25 647475	25 246861	14 076957	11 028433	6 171031
42 035751	25 962482	25 534669	14 548604	11 377298	6 679246
42 218604	26 280419	25 823838	15 023180	11 726541	7 186010
42 402567	26 601356	26 114368	15 500605	12 076135	7 691209
42 587656	26 925363	26 406259	15 980799	12 426052	8 194733
42 773887	27 252511	26 699510	16 463674	12 776265	8 696470
42 961276	27 582872	26 994120	16 949142	13 126743	9 196308
43 149841	27 916517	27 290087	17 437112	13 477460	9 694138
43 339597	28 253518	27 587407	17 927491	13 828385	10 189850
43 530502	28 593946	27 886079	18 420181	14 179489	10 683334
43 722754	28 937872	28 186099	18 915084	14 530744	11 174485
43 916 89	29 285364	28 487461	19 412098	14 882118	11 663196
44 110886	29 636493	28 790162	19 911122	15 233583	12 149362
44 306803	29 991324	29 094195	20 412050	15 585107	12 632883
44 504138	30 349923	29 399554	20 914775	15 936662	13 113659
44 702729	30 712352	29 706232	21 419190	16 288215	13 591593
44 902656	31 078672	30 014222	21 925183	16 639736	14 066591
45 103937	31 448939	30 323515	22 432643	16 991195	14 538562
45 306591	31 823207	30 634102	22 941456	17 342560	15 007420
45 510638	32 201526	30 945974	23 451508	17 693800	15 473083
45 716097	32 583940	31 259119	23 962682	18 044884	15 935471
45 922988	32 970492	3 573526	24 474860	18 395780	16 394513
46 131330	33 361216	31 889184	24 987920	18 746457	16 850138
46 341145	33 756142	32 206079	25 501742	19 096883	17 302285
46 552451	34 155296	32 524197	26 016201	19 447026	17 750895
46 765270	34 558697	32 843525	26 531173	19 796855	18 195917
46 979622	34 966355	33 164047	27 046528	20 146337	18 637305
47 195527	35 378278	33 485747	27 562137	20 495442	19 075021
47 413007	35 794464	33 808607	28 077868	20 844136	19 509032
47 632081	36 214905	34 132611	28 593587	21 192389	19 939311
47 852770	36 639586	34 457739	29 109155	21 540169	20 365840
48 075097	37 068484	34 783971	29 624434	21 887443	20 788604
48 299080	37 501571	35 111288	30 139280	22 234181	21 207598
48 524742	37 938809	35 439668	30 653549	22 580350	21 622821
48 752103	38 380154	35 769088	31 167091	22 925919	22 034281
48 981184	38 825555	36 099526	31 679756	23 270858	22 441989
49 212005	39 274954	36 430956	32 191388	23 615134	22 845965
49 444588	39 728286	36 763355	32 701830	23 958718	23 246232
49 678953	40 185479	37 096694	33 210921	24 301577	23 642820

$J_{K_{-1}}\ K_1$ / J_T / K	$7_{1,6}$ / 7_{-5}	$7_{1,7}$ / 7_{-6}	$7_{0,7}$ / 7_{-7}	$8_{8,0}$ / 8_8	$8_{8,1}$ / 8_7	$8_{7,1}$ / 8_6
.50	-21.420324	-43.886126	-43.886128	64.153586	64.139632	50.068598
.51	-21.302417	-43.845332	-43.845333	64.237767	64.222440	50.333599
.52	-21.184959	-43.804683	-43.804684	64.322913	64.306075	50.602389
.53	-21.067945	-43.764177	-43.764177	64.409059	64.390560	50.875102
.54	-20.951371	-43.723812	-43.723813	64.496243	64.475917	51.151877
.55	-20.835231	-43.683588	-43.683588	64.584505	64.562170	51.432859
.56	-20.719522	-43.643503	-43.643503	64.673889	64.649341	51.718192
.57	-20.604240	-43.603555	-43.603555	64.764440	64.737458	52.008026
.58	-20.489379	-43.563744	-43.563744	64.856208	64.826546	52.302512
.59	-20.374937	-43.524068	-43.524068	64.949247	64.916631	52.601805
.60	-20.260909	-43.484525	-43.484525	65.043612	65.007743	52.906057
.61	-20.147291	-43.445115	-43.445115	65.139366	65.099910	53.215424
.62	-20.034079	-43.405837	-43.405837	65.236574	65.193163	53.530059
.63	-19.921270	-43.366688	-43.366o88	65.335307	65.287533	53.850116
.64	-19.808859	-43.327668	-43.327668	65.435643	65.383054	54.175742
.65	-19.696843	-43.288776	-43.288776	65.537664	65.479759	54.507084
.66	-19.585218	-43.250011	-43.250011	65.641461	65.577684	54.844282
.67	-19.473980	-43.211371	-43.211371	65.747133	65.676865	55.187469
.68	-19.363127	-43.172855	-43.172855	65.854784	65.777341	55.536771
.69	-19.252654	-43.134462	-43.134462	65.964533	65.879152	55.892305
.70	-19.142558	-43.096192	-43.096192	66.076506	65.982339	56.254177
.71	-19.032836	-43.058042	-43.058042	66.190841	66.086945	56.622480
.72	-18.923484	-43.020012	-43.020012	66.307691	66.193014	56.997297
.73	-18.814500	-42.982102	-42.982102	66.427221	66.300593	57.378692
.74	-18.705879	-42.944309	-42.944309	66.549614	66.409730	57.766720
.75	-18.597620	-42.906633	-42.906633	66.675071	66.520475	58.161414
.76	-18.489718	-42.869072	-42.869072	66.803813	66.632880	58.562795
.77	-18.382170	-42.831627	-42.831627	66.936083	66.746993	58.970865
.78	-18.274975	-42.794295	-42.794295	67.072148	66.862886	59.385610
.79	-18.168127	-42.757076	-42.757076	67.212303	66.980601	59.806999
.80	-18.061626	-42.719970	-42.719970	67.356875	67.100203	60.234983
.81	-17.955467	-42.682974	-42.682974	67.506220	67.221754	60.669498
.82	-17.849648	-42.646088	-42.646088	67.660735	67.345319	61.110466
.83	-17.744166	-42.609312	-42.609312	67.820850	67.470964	61.557793
.84	-17.639018	-42.572644	-42.572644	67.987043	67.598757	62.011372
.85	-17.534202	-42.536083	-42.536083	68.159832	67.728770	62.471084
.86	-17.429715	-42.499629	-42.499629	68.339782	67.861076	62.936798
.87	-17.325554	-42.463281	-42.463281	68.527506	67.995750	63.408376
.88	-17.221717	-42.427037	-42.427037	68.723660	68.132869	63.885671
.89	-17.118200	-42.390898	-42.390898	68.928946	68.272514	64.368527
.90	-17.015002	-42.354861	-42.354861	69.144102	68.414766	64.856787
.91	-16.912120	-42.318927	-42.318927	69.369895	68.559710	65.350285
.92	-16.809552	-42.283095	-42.283095	69.607112	68.707430	65.848856
.93	-16.707294	-42.247363	-42.247363	69.856536	68.858016	66.352332
.94	-16.605345	-42.211732	-42.211732	70.118935	69.011556	66 860544
.95	-16.503702	-42.176199	-42.176199	70.395032	69.168140	67.373325
.96	-16.402363	-42.140766	-42.140766	70.685481	69.327862	67.890507
.97	-16.301326	-42.105429	-42.105429	70 990840	69.490815	68.411926
.98	-16.200587	-42.070190	-42.070190	71.311545	69.657092	68.937420
.99	-16.100146	-42.035047	-42.035047	71.647887	69.826788	69.466829
1.00	-16.000000	-42.000000	-42.000000	72.000000	70.000000	70.000000

$8_{7,2}$ 8_5	$8_{6,2}$ 8_4	$8_{6,3}$ 8_3	$8_{5,3}$ 8_2	$8_{5,4}$ 8_1	$8_{4,4}$ 8_0
49.678953	40.185479	37.096694	33.210921	24.301577	23.642820
49.915120	40.646455	37.430948	33.718496	24.643683	24.035765
50.153109	41.111127	37.766088	34.224388	24.985004	24.425105
50.392942	41.579406	38.102085	34.728427	25.325511	24.810885
50.634637	42.051193	38.438908	35.230439	25.665175	25.193153
50.878214	42.526386	38.776525	35.730250	26.003965	25.571961
51.123692	43.004875	39.114904	36.227679	26.341855	25.947363
51.371091	43.486546	39.454012	36.722549	26.678814	26.319417
51.620429	43.971280	39.793812	37.214678	27.014816	26.688183
51.871724	44.458949	40.134269	37.703883	27.349832	27.053725
52.124995	44.949424	40.475346	38.189983	27.683837	27.416105
52.380258	45.442569	40.817003	38.672796	28.016803	27.775390
52.637531	45.938240	41.159200	39.152143	28.348706	28.131645
52.896831	46.436292	41.501897	39.627846	28.679519	28.484937
53.158172	46.936570	41.845049	40.099732	29.009219	28.835334
53.421571	47.438914	42.188613	40.567632	29.337781	29.182904
53.687043	47.943159	42.532544	41.031382	29.665183	29.527713
53.954601	48.449131	42.876793	41.490828	29.991402	29.869828
54.224259	48.956649	43.221312	41.945823	30.316416	30.209314
54.496030	49.465523	43.566051	42.396229	30.640206	30.546238
54.769925	49.975554	43.910958	42.841920	30.962750	30.880663
55.045957	50.486533	44.255978	43.282784	31.284030	31.212652
55.324136	50.998238	44.601057	43.718721	31.604027	31.542266
55.604472	51.510435	44.946137	44.149645	31.922724	31.869565
55.886973	52.022877	45.291160	44.575488	32.240105	32.194607
56.171649	52.535298	45.636063	44.996198	32.556154	32.517449
56.458505	53.047415	45.980786	45.411737	32.870857	32.838145
56.747549	53.558926	46.325261	45.822088	33.184200	33.156749
57.038785	54.069504	46.669424	46.227250	33.496170	33.473311
57.332219	54.578798	47.013204	46.627238	33.806757	33.787880
57.627855	55.086428	47.356532	47.022087	34.115949	34.100504
57.925694	55.591985	47.699333	47.411845	34.423737	34.411228
58.225739	56.095025	48.041533	47.796579	34.730113	34.720094
58.527990	56.595065	48.383054	48.176369	35.035069	35.027144
58.832447	57.091586	48.723817	48.551308	35.338600	35.332418
59.139110	57.584024	49.063741	48.921503	35.640699	35.635952
59.447976	58.071772	49.402740	49.287071	35.941362	35.937783
59.759041	58.554179	49.740730	49.648139	36.240587	36.237943
60.072303	59.030550	50.077621	50.004843	36.538371	36.536463
60.387755	59.500147	50.413324	50.357326	36.834713	36.833375
60.705392	59.962198	50.747747	50.705736	37.129614	37.128706
61.025208	60.415904	51.080794	51.050225	37.423073	37.422481
61.347194	60.860449	51.412370	51.390948	37.715093	37.714726
61.671342	61.295019	51.742378	51.728064	38.005678	38.005464
61.997642	61.718821	52.070717	52.061729	38.294830	38.294715
62.326084	62.131106	52.397287	52.392103	38.582554	38.582500
62.656657	62.531197	52.721986	52.719341	38.868857	38.868835
62.989348	62.918514	53.044710	53.043599	39.153746	39.153739
63.324145	63.292600	53.365357	53.365029	39.437226	39.437225
63.661033	63.653146	53.683822	53.683781	39.719308	39.719308
64.000000	64.000000	54.000000	54.000000	40.000000	40.000000

$J_{K-1}K_1$ / J_T / K	$\theta_{4,5}$ / θ_{-1}	$\theta_{3,5}$ / θ_{-2}	$\theta_{3,6}$ / θ_{-3}	$\theta_{2,6}$ / θ_{-4}	$\theta_{2,7}$ / θ_{-5}	$\theta_{1,7}$ / θ_{-6}
.00	-6.881208	-8.668876	-21.898573	-22.072159	-39.752915	-39.759911
.01	-6.539629	-8.240594	-21.628224	-21.789455	-39.584076	-39.590458
.02	-6.198779	-7.815889	-21.359185	-21.508843	-39.416137	-39.421956
.03	-5.858681	-7.394769	-21.091451	-21.230272	-39.249088	-39.254390
.04	-5.519355	-6.977239	-20.825016	-20.953697	-39.082916	-39.087744
.05	-5.180823	-6.563296	-20.559872	-20.679071	-38.917610	-38.922003
.06	-4.843107	-6.152936	-20.296012	-20.406350	-38.753158	-38.757153
.07	-4.506225	-5.746148	-20.033429	-20.135493	-38.589549	-38.593179
.08	-4.170199	-5.342916	-19.772116	-19.866457	-38.426772	-38.430068
.09	-3.835047	-4.943221	-19.512065	-19.599203	-38.264816	-38.267807
.10	-3.500789	-4.547038	-19.253268	-19.333693	-38.103671	-38.106383
.11	-3.167442	-4.154342	-18.995716	-19.069889	-37.943326	-37.945783
.12	-2.835025	-3.765099	-18.739403	-18.807756	-37.783771	-37.785995
.13	-2.503555	-3.379276	-18.484318	-18.547258	-37.624996	-37.627007
.14	-2.173049	-2.996835	-18.230454	-18.288363	-37.466991	-37.468808
.15	-1.843522	-2.617735	-17.977802	-18.031038	-37.309745	-37.311387
.16	-1.514992	-2.241932	-17.726354	-17.775253	-37.153251	-37.154732
.17	-1.187474	-1.869382	-17.476099	-17.520976	-36.997498	-36.998833
.18	-0.860981	-1.500035	-17.227030	-17.268179	-36.842477	-36.843679
.19	-0.535529	-1.133844	-16.979136	-17.016833	-36.688180	-36.689261
.20	-0.211131	-0.770755	-16.732410	-16.766913	-36.534597	-36.535568
.21	0.112199	-0.410718	-16.486841	-16.518391	-36.381719	-36.382592
.22	0.434449	-0.053678	-16.242420	-16.271242	-36.229539	-36.230322
.23	0.755608	0.300417	-15.999138	-16.025442	-36.078048	-36.078749
.24	1.075664	0.651625	-15.756986	-15.780968	-35.927237	-35.927864
.25	1.394605	1.000000	-15.515954	-15.537795	-35.777098	-35.777659
.26	1.712421	1.345597	-15.276032	-15.295903	-35.627624	-35.628125
.27	2.029103	1.688472	-15.037211	-15.055271	-35.478807	-35.479254
.28	2.344640	2.028681	-14.799482	-14.815876	-35.330640	-35.331037
.29	2.659025	2.366278	-14.562835	-14.577701	-35.183113	-35.183467
.30	2.972249	2.701318	-14.327261	-14.340724	-35.036222	-35.036536
.31	3.284304	3.033856	-14.092750	-14.104928	-34.889957	-34.890236
.32	3.595183	3.363944	-13.859292	-13.870294	-34.744312	-34.744559
.33	3.904880	3.691636	-13.626878	-13.636806	-34.599280	-34.599499
.34	4.213389	4.016983	-13.395500	-13.404445	-34.454854	-34.455047
.35	4.520704	4.340037	-13.165146	-13.173196	-34.311028	-34.311198
.36	4.826820	4.660847	-12.935809	-12.943042	-34.167794	-34.167944
.37	5.131733	4.979461	-12.707479	-12.713969	-34.025146	-34.025278
.38	5.435439	5.295928	-12.480146	-12.485961	-33.883079	-33.883194
.39	5.737934	5.610295	-12.253801	-12.259003	-33.741585	-33.741686
.40	6.039215	5.922606	-12.028435	-12.033081	-33.600658	-33.600746
.41	6.339281	6.232907	-11.804040	-11.808185	-33.460292	-33.460370
.42	6.638128	6.541239	-11.580605	-11.584293	-33.320482	-33.320549
.43	6.935756	6.847645	-11.358123	-11.361400	-33.181221	-33.181280
.44	7.232164	7.152166	-11.136584	-11.139490	-33.042504	-33.042555
.45	7.527351	7.454840	-10.915980	-10.918552	-32.904325	-32.904369
.46	7.821316	7.755706	-10.696301	-10.698574	-32.766679	-32.766717
.47	8.114061	8.054801	-10.477539	-10.479543	-32.629559	-32.629592
.48	8.405586	8.352160	-10.259685	-10.261449	-32.492962	-32.492990
.49	8.695893	8.647819	-10.042732	-10.044280	-32.356880	-32.356904
.50	8.984982	8.941810	-9.826670	-9.828026	-32.221309	-32.221330

$8_{1,8}$ 8_{-7}	$8_{0,8}$ 8_{-8}	$9_{9,0}$ 9_9	$9_{9,1}$ 9_8	$9_{8,1}$ 9_7	$9_{8,2}$ 9_6
-60.735550	-60.735655	77.320583	77.320562	53.504332	53.502655
-60.677939	-60.678033	77.385572	77.385548	53.695492	53.693628
-60.620627	-60.620711	77.450905	77.450878	53.887718	53.885648
-60.563609	-60.563684	77.516588	77.516557	54.081026	54.078729
-60.506881	-60.506948	77.582625	77.582591	54.275436	54.272889
-60.450439	-60.450499	77.649023	77.648984	54.470966	54.468142
-60.394279	-60.394333	77.715787	77.715743	54.667634	54.664505
-60.338397	-60.338445	77.782923	77.782874	54.865461	54.861997
-60.282789	-60.282832	77.850437	77.850382	55.064466	55.060634
-60.227451	-60.227490	77.918336	77.918274	55.264672	55.260434
-60.172380	-60.172415	77.986626	77.986556	55.466100	55.461415
-60.117572	-60.117603	78.055313	78.055234	55.668772	55.663596
-60.063023	-60.063051	78.124404	78.124316	55.872712	55.866997
-60.008731	-60.008755	78.193906	78.193807	56.077943	56.071636
-59.954691	-59.954712	78.263827	78.263716	56.284491	56.277533
-59.900900	-59.900919	78.334174	78.334050	56.492381	56.484710
-59.847355	-59.847372	78.404954	78.404815	56.701641	56.693187
-59.794052	-59.794067	78.476176	78.476020	56.912298	56.902985
-59.740960	-59.741003	78.547847	78.547673	57.124381	57.114127
-59.688164	-59.688176	78.619976	78.619781	57.337921	57.326635
-59.635572	-59.635582	78.692571	78.692354	57.552947	57.540531
-59.583211	-59.583220	78.765642	78.765399	57.769494	57.755839
-59.531077	-59.531085	78.839198	78.838926	57.987594	57.972583
-59.479169	-59.479176	78.913247	78.912944	58.207282	58.190788
-59.427483	-59.427489	78.987801	78.987463	58.428596	58.410478
-59.376017	-59.376022	79.062869	79.062492	58.651574	58.631680
-59.324768	-59.324772	79.138463	79.138041	58.876256	58.854418
-59.273733	-59.273737	79.214592	79.214121	59.102683	59.078721
-59.222910	-59.222914	79.291268	79.290743	59.330899	59.304615
-59.172297	-59.172300	79.368503	79.367918	59.560949	59.532129
-59.121890	-59.121893	79.446309	79.445657	59.792883	59.761290
-59.071688	-59.071691	79.524699	79.523973	60.026748	59.992128
-59.021689	-59.021691	79.603686	79.602877	60.262599	60.224673
-58.971889	-58.971891	79.683284	79.682382	60.500490	60.458954
-58.922288	-58.922289	79.763507	79.762502	60.740476	60.695004
-58.872881	-58.872883	79.844369	79.843251	60.982626	60.932852
-58.823668	-58.823670	79.925887	79.924641	61.226995	61.172533
-58.774647	-58.774648	80.008076	80.006689	61.473655	61.414077
-58.725814	-58.725815	80.090954	80.089409	61.722674	61.657519
-58.677168	-58.677169	80.174537	80.172818	61.974129	61.902893
-58.628708	-58.628708	80.258844	80.256930	62.228097	62.150233
-58.580430	-58.580431	80.343894	80.341765	62.484661	62.399575
-58.532334	-58.532334	80.429708	80.427338	62.743909	62.650953
-58.484417	-58.484417	80.516307	80.513669	63.005932	62.904406
-58.436677	-58.436677	80.603712	80.600776	63.270829	63.159969
-58.389112	-58.389113	80.691948	80.688679	63.538703	63.417679
-58.341722	-58.341722	80.781037	80.777399	63.809661	63.677576
-58.294503	-58.294503	80.871007	80.866958	64.083819	63.939698
-58.247454	-58.247454	80.961885	80.957377	64.361300	64.204083
-58.200574	-58.200574	81.053698	81.048680	64.642230	64.470771
-58.153860	-58.153860	81.146477	81.140891	64.926747	64.739802

$J_{K-1}\,K_1$ / J_T / K	$8_{4,5}$ / 8_{-1}	$8_{3,5}$ / 8_{-2}	$8_{3,6}$ / 8_{-3}	$8_{2,6}$ / 8_{-4}	$8_{2,7}$ / 8_{-5}
.50	8.984982	8.941810	-9.826670	-9.828026	-32.221309
.51	9.272856	9.234166	-9.611491	-9.612676	-32.086245
.52	9.559517	9.524918	-9.397188	-9.398220	-31.951681
.53	9.844968	9.814096	-9.183751	-9.184649	-31.817614
.54	10.129211	10.101730	-8.971172	-8.971951	-31.684037
.55	10.412251	10.387847	-8.759445	-8.760118	-31.550947
.56	10.694092	10.672474	-8.548560	-8.549140	-31.418338
.57	10.974736	10.955637	-8.338510	-8.339009	-31.286206
.58	11.254188	11.237361	-8.129288	-8.129715	-31.154547
.59	11.532454	11.517671	-7.920885	-7.921250	-31.023356
.60	11.809538	11.796590	-7.713295	-7.713605	-30.892627
.61	12.085445	12.074140	-7.506509	-7.506772	-30.762358
.62	12.360180	12.350343	-7.300520	-7.300743	-30.632544
.63	12.633749	12.625219	-7.095322	-7.095509	-30.503180
.64	12.906159	12.898789	-6.890907	-6.891063	-30.374263
.65	13.177415	13.171072	-6.687267	-6.687397	-30.245788
.66	13.447523	13.442087	-6.484396	-6.484504	-30.117751
.67	13.716490	13.711851	-6.282287	-6.282377	-29.990148
.68	13.984322	13.980382	-6.080934	-6.081007	-29.862976
.69	14.251026	14.247696	-5.880329	-5.880388	-29.736230
.70	14.516610	14.513810	-5.680465	-5.680513	-29.609907
.71	14.781079	14.778738	-5.481337	-5.481376	-29.484003
.72	15.044442	15.042497	-5.282938	-5.282969	-29.358515
.73	15.306706	15.305099	-5.085261	-5.085285	-29.233437
.74	15.567877	15.566559	-4.888300	-4.888319	-29.108768
.75	15.827964	15.826891	-4.692049	-4.692064	-28.984504
.76	16.086974	16.086107	-4.496502	-4.496513	-28.860640
.77	16.344914	16.344220	-4.301652	-4.301661	-28.737175
.78	16.601792	16.601242	-4.107495	-4.107502	-28.614103
.79	16.857616	16.857185	-3.914023	-3.914028	-28.491422
.80	17.112394	17.112059	-3.721232	-3.721236	-28.369129
.81	17.366133	17.365876	-3.529115	-3.529118	-28.247221
.82	17.618840	17.618647	-3.337667	-3.337669	-28.125693
.83	17.870525	17.870381	-3.146882	-3.146884	-28.004544
.84	18.121194	18.121089	-2.956756	-2.956757	-27.883770
.85	18.370855	18.370780	-2.767281	-2.767282	-27.763367
.86	18.619517	18.619464	-2.578454	-2.578454	-27.643334
.87	18.867186	18.867150	-2.390268	-2.390268	-27.523666
.88	19.113870	19.113846	-2.202719	-2.202719	-27.404361
.89	19.359578	19.359562	-2.015802	-2.015802	-27.285417
.90	19.604315	19.604306	-1.829511	-1.829511	-27.166829
.91	19.848091	19.848086	-1.643842	-1.643842	-27.048596
.92	20.090913	20.090910	-1.458789	-1.458789	-26.930715
.93	20.332788	20.332786	-1.274348	-1.274348	-26.813182
.94	20.573723	20.573722	-1.090514	-1.090514	-26.695996
.95	20.813725	20.813725	-0.907283	-0.907283	-26.579153
.96	21.052802	21.052802	-0.724649	-0.724649	-26.462651
.97	21.290961	21.290961	-0.542608	-0.542608	-26.346487
.98	21.528209	21.528209	-0.361156	-0.361156	-26.230659
.99	21.764553	21.764553	-0.180288	-0.180288	-26.115164
1.00	22.000000	22.000000	0.000000	0.000000	-26.000000

$8_{1,7}$ 8_{-6}	$8_{1,8}$ 8_{-7}	$8_{0,8}$ 8_{-8}	$9_{9,0}$ 9_9	$9_{9,1}$ 9_8	$9_{8,1}$ 9_7	$9_{8,2}$ 9_6
-32.221330	-58.153860	-58.153860	81.146477	81.140891	64.926747	64.739802
-32.086263	-58.107311	-58.107311	81.240255	81.234035	65.214995	65.011217
-31.951696	-58.060926	-58.060926	81.335065	81.328138	65.507124	65.285055
-31.817626	-58.014702	-58.014702	81.430943	81.423228	65.803296	65.561359
-31.684048	-57.968639	-57.968639	81.527927	81.519334	66.103680	65.840169
-31.550956	-57.922734	-57.922734	81.626059	81.616485	66.408454	66.121526
-31.418346	-57.876987	-57.876987	81.725381	81.714713	66.717808	66.405473
-31.286213	-57.831395	-57.831395	81.825941	81.814050	67.031940	66.692052
-31.154552	-57.785957	-57.785957	81.927787	81.914530	67.351057	66.981304
-31.023360	-57.740671	-57.740671	82.030972	82.016189	67.675378	67.273271
-30.892631	-57.695537	-57.695537	82.135554	82.119063	68.005133	67.567995
-30.762361	-57.650553	-57.650553	82.241594	82.223193	68.340560	67.865518
-30.632547	-57.605717	-57.605717	82.349158	82.328619	68.681909	68.165881
-30.503182	-57.561028	-57.561028	82.458318	82.435384	69.029436	68.469126
-30.374265	-57.516485	-57.516485	82.569150	82.543532	69.383410	68.775294
-30.245789	-57.472086	-57.472086	82.681738	82.653110	69.744104	69.084424
-30.117752	-57.427830	-57.427830	82.796173	82.764169	70.111801	69.396558
-29.990149	-57.383715	-57.383715	82.912554	82.876758	70.486787	69.711734
-29.862977	-57.339741	-57.339741	83.030990	82.990933	70.869351	70.029991
-29.736231	-57.295907	-57.295907	83.151599	83.106750	71.259785	70.351367
-29.609908	-57.252210	-57.252210	83.274510	83.224269	71.658378	70.675898
-29.484004	-57.208650	-57.208650	83.399866	83.343553	72.065414	71.003622
-29.358515	-57.165226	-57.165226	83.527825	83.464667	72.481172	71.334571
-29.233438	-57.121936	-57.121936	83.658561	83.587680	72.905919	71.668781
-29.108769	-57.078779	-57.078779	83.792266	83.712666	73.339906	72.006284
-28.984504	-57.035754	-57.035754	83.929155	83.839699	73.783368	72.347109
-28.860640	-56.992860	-56.992860	84.069467	83.968860	74.236516	72.691288
-28.737175	-56.950096	-56.950096	84.213467	84.100233	74.699535	73.038847
-28.614103	-56.907461	-56.907461	84.361454	84 233907	75.172583	73.389814
-28.491422	-56.864953	-56.864953	84.513762	84.369973	75.655783	73.744211
-28.369129	-56.822572	-56.822572	84.670766	84.508530	76.149223	74.102063
-28.247221	-56.780316	-56.780316	84.832890	84.649679	76.652955	74.463388
-28.125693	-56.738185	-56.738185	85.000611	84.793528	77.166993	74.828207
-28.004544	-56.696177	-56.696177	85.174466	84.940188	77.691310	75.196535
-27.883770	-56.654291	-56.654291	85.355063	85.089778	78.225840	75.568387
-27.763367	-56.612528	-56.612528	85.543088	85.242420	78.770482	75.943775
-27.643334	-56.570884	-56.570884	85.739313	85.398244	79.325095	76.322709
-27.523666	-56.529360	-56.529360	85.944608	85.557385	79.889508	76.705196
-27.404361	-56.487954	-56.487954	86.159947	85.719982	80.463516	77.091242
-27.285417	-56.446666	-56.446666	86.386414	85.886183	81.046889	77.480849
-27.166829	-56.405495	-56.405495	86.625206	86.056141	81.639373	77.874017
-27.048596	-56.364439	-56.364439	86.877636	86.230014	82.240693	78.270746
-26.930715	-56.323498	-56.323498	87.145111	86.407967	82.850560	78.671030
-26.813182	-56.282671	-56.282671	87.429125	86.590171	83.468672	79.074863
-26.695996	-56.241958	-56.241958	87.731213	86.776801	84.094718	79.482235
-26.579153	-56.201356	-56.201356	88.052907	86.968039	84.728384	79.893136
-26.462651	-56.160865	-56.160865	88.395673	87.164071	85.369353	80.307551
-26.346487	-56.120485	-56.120485	88.760831	87.365087	86.017308	80.725464
-26.230659	-56.080215	-56.080215	89.149473	87.571283	86.671938	81.146857
-26.115164	-56.040053	-56.040053	89.562388	87.782854	87.332935	81.571710
-26.000000	-56.000000	-56.000000	90.000000	88.000000	88.000000	82.000000

$J_{K_{-1}K_1}$ / J_T / K	$9_{7,2}$ 9_5	$9_{7,3}$ 9_4	$9_{6,3}$ 9_3	$9_{6,4}$ 9_2	$9_{5,4}$ 9_1
.00	32.876883	32.825762	16.009233	15.279589	4.316098
.01	33.191018	33.135175	16.470100	15.689918	4.940251
.02	33.507237	33.446278	16.935304	16.101805	5.567182
.03	33 825587	33 759087	17.404922	16.515233	6.196740
.04	34.146117	34.073620	17.879031	16.930185	6.828770
.05	34.468876	34.389892	18.357701	17.346642	7.463118
.06	34.793917	34.707922	18.841002	17.764584	8.099625
.07	35.121295	35.027725	19.328998	18.183991	8.738131
08	35.451067	35.349318	19.821749	18.604842	9.378475
.09	35.783293	35.672717	20.319309	19.027112	10.020495
.10	36.118033	35.997938	20.821727	19.450779	10.664026
.11	36.455353	36.324998	21.329045	19.875817	11.308903
.12	36.795318	36.653910	21.841299	20.302200	11.954960
.13	37.137999	36.984692	22.358517	20.729903	12.602029
.14	37.483468	37.317358	22.880720	21.158896	13.249941
.15	37.831801	37.651923	23.407920	21.589150	13.898527
.16	38.183074	37.988400	23.940122	22.020636	14.547616
.17	38.537370	38.326804	24.477322	22.453323	15.197035
.18	38.894774	38.667148	25.019507	22.887178	15.846612
.19	39.255371	39.009445	25.566654	23.322168	16.496172
.20	39.619253	39.353707	26.118732	23.758260	17.145540
.21	39.986514	39.699947	26.675700	24.195418	17.794538
.22	40.357251	40.048175	27.237508	24.633605	18.442989
.23	40.731564	40.398402	27.804098	25.072786	19.090714
.24	41.109556	40.750638	28.375400	25.512922	19.737531
.25	41.491334	41.104893	28.951339	25.953974	20.383259
.26	41.877006	41.461174	29.531829	26.395902	21.027714
.27	42.266686	41.819491	30.116774	26.838665	21.670712
.28	42 660489	42.179848	30.706074	27.282221	22.312068
.29	43.058530	42.542253	31.299617	27.726529	22.951596
.30	43 460931	42.906710	31.897287	28.171543	23.589108
.31	43.867812	43.273223	32.498958	28.617220	24.224417
.32	44.279296	43.641797	33.104499	29.063515	24.857336
.33	44.695507	44.012431	33.713771	29.510381	25.487677
.34	45.116570	44.385129	34.326631	29.957771	26.115254
.35	45.542609	44.759888	34.942929	30.405638	26.739881
.36	45.973747	45.136709	35.562509	30.853932	27.361372
.37	46.410108	45.515588	36.185209	31.302604	27.979548
.38	46.851812	45.896521	36.810866	31.751605	28.594227
.39	47.298977	46.279503	37.439306	32.200882	29.205235
.40	47.751716	46.664528	38.070357	32.650386	29.812400
.41	48.210140	47.051587	38.703837	33.100062	30.415555
.42	48.674352	47.440671	39.339563	33.549859	31.014540
.43	49.144450	47.831768	39.977345	33.999722	31.609201
.44	49.620524	48.224868	40.616992	34.449598	32.199390
.45	50.102656	48.619954	41.258304	34.899431	32.784971
.46	50.590918	49.017012	41.901081	35.349165	33.365815
.47	51.085372	49.416023	42.545114	35.798746	33.941802
.48	51.586070	49.816970	43.190193	36.248117	34.512824
.49	52.093048	50.219829	43.836100	36.697221	35.078786
.50	52.606335	50.624580	44.482612	37.146000	35.639603

$9_{5,5}$ 9_0	$9_{4,5}$ 9_{-1}	$9_{4,6}$ 9_{-2}	$9_{3,6}$ 9_{-3}	$9_{3,7}$ 9_{-4}	$9_{2,7}$ 9_{-5}	$9_{2,8}$ 9_{-6}
0.000000	-4.316098	-15.279589	-16 009233	-32.825762	-32.676883	-53.502653
0.453211	-3.694871	-14.870834	-15.552621	-32.518021	-32.564788	-53.312712
0.906378	-3.076717	-14.463667	-15.100184	-32.211935	-32.254688	-53.123786
1.359457	-2.461775	-14.058102	-14.651838	-31.907488	-31.946544	-52.935861
1.812404	-1.850186	-13.654151	-14.207498	-31.604662	-31.640315	-52.748923
2.265174	-1.242082	-13.251825	-13.767080	-31.303441	-31.335962	-52.562958
2.717723	-0.637593	-12.851137	-13.330499	-31.003806	-31.033450	-52 377953
3.170008	-0.036843	-12.452095	-12.897671	-30.705743	-30.732742	-52.193894
3.621985	0.560049	-12.054708	-12.468510	-30.409233	-30.433804	-52.010768
4.073611	1.152971	-11.658984	-12.042934	-30.114260	-30.136604	-51.828562
4.524843	1.741817	-11.264929	-11.620860	-29.820807	-29.841109	-51.647264
4.975636	2.326487	-10.872551	-11.202207	-29.528858	-29.547289	-51.466862
5.425950	2.906889	-10.481854	-10.786894	-29.238396	-29.255114	-51.287343
5.875741	3.482937	-10.092842	-10.374842	-28.949405	-28.964556	-51.108696
6.324967	4.054554	-9.705520	-9.965974	-28.661869	-28.675587	-50.930909
6.773587	4.621672	-9.319889	-9.560216	-28.375771	-28.388181	-50.753972
7.221560	5.184230	-8.935951	-9.157493	-28.091096	-28.102312	-50.577872
7.668843	5.742177	-8.553708	-8.757734	-27.807828	-27.817955	-50.402600
8.115398	6.295468	-8.173161	-8.360869	-27.525951	-27.535086	-50.228144
8.561184	6.844069	-7.794308	-7.966830	-27.245449	-27.253682	-50.054495
9.006161	7.387955	-7.417149	-7.575551	-26.966309	-26.973719	-49.881642
9.450291	7.927109	-7.041682	-7.186968	-26.688513	-26.695177	-49.709575
9.893536	8.461522	-6.667904	-6.801020	-26.412048	-26.418034	-49.538284
10.335857	8.991195	-6.295813	-6.417647	-26.136899	-26.142270	-49.367761
10.777217	9.516136	-5.925405	-6.036790	-25.863050	-25.867864	-49.197995
11.217580	10.036361	-5.556676	-5.658394	-25.590488	-25.594797	-49.028977
11.656910	10.551895	-5.189621	-5.282404	-25.319198	-25.323051	-48.860699
12.095172	11.062769	-4.824234	-4.908769	-25.049166	-25.052607	-48.693151
12.532332	11.569020	-4.460511	-4.537438	-24.780379	-24.783448	-48.526326
12.968356	12.070694	-4.098444	-4.168362	-24.512822	-24.515555	-48.360214
13.403211	12.567840	-3.738027	-3.801495	-24.246482	-24.248913	-48.194807
13.836865	13.060515	-3.379252	-3.436791	-23.981346	-23.983505	-48.030096
14.269287	13.548778	-3.022113	-3.074208	-23.717400	-23.719316	-47.866075
14.700446	14.032696	-2.666600	-2.713703	-23.454632	-23.456328	-47.702735
15.130314	14.512336	-2.312706	-2.355236	-23.193028	-23.194528	-47.540069
15.558861	14.987771	-1.960422	-1.998768	-22.932576	-22.933901	-47.378068
15.986061	15.459075	-1.609739	-1.644262	-22.673265	-22.674433	-47.216725
16.411885	15.926326	-1.260647	-1.291681	-22.415080	-22.416108	-47.056034
16.836310	16.389603	-0.913137	-0.940992	-22.158011	-22.158914	-46.895987
17.259309	16.848986	-0.567199	-0.592160	-21.902046	-21.902838	-46.736576
17.680860	17.304557	-0.222823	-0.245154	-21.647172	-21.647866	-46.577796
18.100939	17.756398	0.120001	0.100057	-21.393379	-21.393985	-46.419638
18.519525	18.204590	0.461285	0.443503	-21.140654	-21.141183	-46.262098
18.936598	18.649216	0.801038	0.785214	-20.888988	-20.889447	-46.105167
19.352137	19.090358	1.139273	1.125217	-20.638368	-20.638767	-45.948840
19.766124	19.528096	1.475999	1.463539	-20.388783	-20 389129	-45.793110
20.178542	19.962510	1.811229	1.800204	-20.140224	-20.140523	-45.637972
20.589374	20.393680	2.144973	2.135239	-19.892680	-19.892938	-45.483418
20.998605	20.821681	2.477242	2.468666	-19.646140	-19.646362	-45.329443
21.406221	21.246591	2.808049	2.800510	-19.400594	-19.400784	-45.176042
21.812208	21.668482	3.137404	3.130793	-19.156032	-19.156195	-45.023208

$J_{K-1}K_1$ / J_T / K	$9_{7,2}$ 9_5	$9_{7,3}$ 9_4	$9_{6,3}$ 9_3	$9_{6,4}$ 9_2	$9_{5,4}$ 9_1	$9_{5,5}$ 9_0
.50	52.606335	50.624580	44.482612	37.146000	35.639603	21.812208
.51	53.125941	51.031196	45.129501	37.594397	36.195203	22.216555
.52	53.651865	51.439652	45.776534	38.042354	36.745528	22.619249
.53	54.184092	51.849918	46.423469	38.489813	37.290531	23.020282
.54	54.722589	52.261963	47.070060	38.936715	37.830182	23.419643
.55	55.267310	52.675756	47.716051	39.383003	38.364461	23.817326
.56	55.818193	53.091260	48.361181	39.828616	38.893364	24.213322
.57	56.375162	53.508439	49.005182	40.273498	39.416898	24.607627
.58	56.938123	53.927253	49.647776	40.717588	39.935083	25.000234
.59	57.506969	54.347660	50.288679	41.160829	40.447954	25.391141
.60	58.081579	54.769615	50.927597	41.603162	40.955553	25.780343
.61	58.661813	55.193073	51.564230	42.044529	41.457936	26.167838
.62	59.247522	55.617983	52.198270	42.484873	41.955169	26.553626
.63	59.838540	56.044295	52.829402	42.924135	42.447325	26.937705
.64	60.434688	56.471952	53.457303	43.362260	42.934488	27.320077
.65	61.035774	56.900897	54.081645	43.799190	43.416746	27.700741
.66	61.641592	57.331070	54.702096	44.234871	43.894197	28.079701
.67	62.251925	57.762408	55.318321	44.669247	44.366943	28.456958
.68	62.866540	58.194843	55.929982	45.102265	44.835088	28.832517
.69	63.485193	58.628306	56.536744	45.533872	45.298742	29.206382
.70	64.107624	59.062725	57.138273	45.964015	45.758019	29.578556
.71	64.733562	59.498021	57.734243	46.392644	46.213030	29.949046
.72	65.362719	59.934115	58.324334	46.819710	46.663892	30.317858
.73	65.994789	60.370923	58.908243	47.245165	47.110719	30.684998
.74	66.629451	60.808357	59.485680	47.668961	47.553624	31.050474
.75	67.266361	61.246326	60.056375	48.091054	47.992723	31.414292
.76	67.905155	61.684732	60.620081	48.511401	48.428125	31.776462
.77	68.545443	62.123476	61.176582	48.929960	48.859941	32.136991
.78	69.186806	62.562453	61.725687	49.346690	49.288277	32.495889
.79	69.828792	63.001552	62.267244	49.761555	49.713237	32.853164
.80	70.470911	63.440661	62.801133	50.174519	50.134922	33.208828
.81	71.112630	63.879658	63.327276	50.585547	50.553428	33.562888
.82	71.753366	64.318420	63.845631	50.994609	50.968848	33.915356
.83	72.392478	64.756817	64.356199	51.401675	51.381273	34.266242
.84	73.029261	65.194713	64.859019	51.806719	51.790786	34.615557
.85	73.662937	65.631967	65.354170	52.209715	52.197468	34.963312
.86	74.292643	66.068432	65.841767	52.610642	52.601397	35.309517
.87	74.917426	66.503955	66.321959	53.009481	53.002643	35.654183
.88	75.536232	66.938379	66.794929	53.406213	53.401277	35.997323
.89	76.147901	67.371537	67.260885	53.800825	53.797360	36.338947
.90	76.751164	67.803260	67.720061	54.193305	54.190952	36.679066
.91	77.344645	68.233371	68.172711	54.583643	54.582108	37.017693
.92	77.926870	68.661687	68.619104	54.971832	54.970880	37.354837
.93	78.496292	69.088020	69.059524	55.357869	55.357314	37.690511
.94	79.051320	69.512178	69.494262	55.741750	55.741453	38.024727
.95	79.590371	69.933960	69.923615	56.123478	56.123335	38.357494
.96	80.111935	70.353164	70.347882	56.503054	56.502997	38.688825
.97	80.614651	70.769582	70.767361	56.880486	56.880468	39.018730
.98	81.097388	71.183004	71.182348	57.255780	57.255776	39.347220
.99	81.559321	71.593214	71.593133	57.628947	57.628947	39.674306
1.00	82.000000	72.000000	72.000000	58.000000	58.000000	40.000000

$9_{4,5}$ 9_{-1}	$9_{4,6}$ 9_{-2}	$9_{3,6}$ 9_{-3}	$9_{3,7}$ 9_{-4}	$9_{2,7}$ 9_{-5}	$9_{2,8}$ 9_{-6}
21.668482	3.137404	3.130793	-19.156032	-19.156195	-45.023208
22.087428	3.465320	3.459536	-18.912444	-18.912583	-44.870935
22.503499	3.791808	3.786760	-18.669821	-18.669940	-44.719218
22.916763	4.116879	4.112486	-18.428153	-18.428253	-44.568052
23.327286	4.440546	4.436733	-18.187430	-18.187515	-44.417431
23.735133	4.762820	4.759519	-17.947644	-17.947715	-44.267350
24.140366	5.083712	5.080864	-17.708784	-17.708844	-44.117803
24.543044	5.403235	5.400784	-17.470843	-17.470893	-43.968785
24.943226	5.721399	5.719298	-17.233811	-17.233853	-43.820292
25.340967	6.038217	6.036422	-16.997679	-16.997714	-43.672318
25.736320	6.353701	6.352172	-16.762439	-16.762468	-43.524859
26.129338	6.667861	6.666564	-16.528083	-16.528107	-43.377909
26.520069	6.980709	6.979613	-16.294602	-16.294622	-43.231463
26.908562	7.292256	7.291334	-16.061988	-16.062004	-43.085518
27.294861	7.602514	7.601741	-15.830233	-15.830246	-42.940068
27.679010	7.911494	7.910850	-15.599329	-15.599340	-42.795109
28.061051	8.219207	8.218673	-15.369268	-15.369277	-42.650637
28.441023	8.525665	8.525223	-15.140043	-15.140050	-42.506647
28.818965	8.830877	8.830515	-14.911645	-14.911651	-42.363134
29.194913	9.134855	9.134560	-14.684068	-14.684072	-42.220095
29.568902	9.437610	9.437370	-14.457304	-14.457307	-42.077525
29.940966	9.739153	9.738959	-14.231346	-14.231348	-41.935420
30.311135	10.039493	10.039338	-14.006186	-14.006188	-41.793775
30.679441	10.338641	10.338519	-13.781818	-13.781819	-41.652588
31.045911	10.636608	10.636512	-13.558234	-13.558236	-41.511854
31.410575	10.933404	10.933329	-13.335429	-13.335430	-41.371569
31.773457	11.229039	11.228981	-13.113395	-13.113395	-41.231729
32.134584	11.523523	11.523478	-12.892125	-12.892125	-41.092331
32.493978	11.816865	11.816831	-12.671613	-12.671613	-40.953370
32.851664	12.109076	12.109050	-12.451852	-12.451853	-40.814843
33.207662	12.400164	12.400146	-12.232837	-12.232837	-40.676747
33.561995	12.690140	12.690127	-12.014561	-12.014561	-40.539077
33.914681	12.979013	12.979003	-11.797018	-11.797018	-40.401830
34.265739	13.266792	13.266785	-11.580201	-11.580201	-40.265004
34.615189	13.553486	13.553481	-11.364105	-11.364105	-40.128593
34.963048	13.839104	13.839101	-11.148723	-11.148723	-39.992592
35.309331	14.123655	14.123653	-10.934051	-10.934051	-39.857007
35.654057	14.407147	14.407146	-10.720082	-10.720082	-39.721825
35.997239	14.689590	14.689589	-10.506810	-10.506810	-39.587046
36.338893	14.970992	14.970991	-10.294231	-10.294231	-39.452667
36.679033	15.251361	15.251360	-10.082337	-10.082337	-39.318684
37.017673	15.530705	15.530705	-9.871125	-9.871125	-39.185095
37.354826	15.809032	15.809032	-9.660589	-9.660589	-39.051896
37.690506	16.086351	16.086351	-9.450723	-9.450723	-38.919084
38.024724	16.362670	16.362670	-9.241522	-9.241522	-38.786657
38.357493	16.637996	16.637996	-9.032980	-9.032980	-38.654611
38.688824	16.912337	16.912337	-8.825094	-8.825094	-38.522943
39.018730	17.185700	17.185700	-8.617858	-8.617858	-38.391651
39.347220	17.458094	17.458094	-8.411267	-8.411267	-38.260732
39.674306	17.729524	17.729524	-8.205316	-8.205316	-38.130182
40.000000	18.000000	18.000000	-8.000000	-8.000000	-38.000000

$J_{K_{-1}K_1}$ / J_τ / K	$9_{1,8}$ / 9_{-7}	$9_{1,9}$ / 9_{-8}	$9_{0,9}$ / 9_{-9}	$10_{10,0}$ / 10_{10}	$10_{10,1}$ / 10_9	$10_{9,1}$ / 10_8
.00	-53.504332	-77.320562	-77.320583	95.905729	95.905725	69.253465
.01	-53.314221	-77.255914	-77.255933	95.977790	95.977785	69.465616
.02	-53.125141	-77.191600	-77.191617	96.050230	96.050224	69.678928
.03	-52.937078	-77.127614	-77.127629	96.123055	96.123048	69.893420
.04	-52.750015	-77.063953	-77.063966	96.196271	96.196264	70.109111
.05	-52.563937	-77.000610	-77.000622	96.269885	96.269877	70.326021
.06	-52.378830	-76.937582	-76.937592	96.343903	96.343893	70.544168
.07	-52.194679	-76.874865	-76.874874	96.418331	96.418320	70.763574
.08	-52.011470	-76.812453	-76.812461	96.493176	96.493164	70.984260
.09	-51.829190	-76.750343	-76.750350	96.568445	96.568431	71.206248
.10	-51.647825	-76.688530	-76.688536	96.644145	96.644128	71.429560
.11	-51.467362	-76.627011	-76.627016	96.720282	96.720264	71.654219
.12	-51.287789	-76.565781	-76.565785	96.796866	96.796845	71.880250
.13	-51.109094	-76.504836	-76.504840	96.873902	96.873878	72.107676
.14	-50.931263	-76.444174	-76.444177	96.951400	96.951373	72.336524
.15	-50.754286	-76.383789	-76.383792	97.029366	97.029336	72.566820
.16	-50.578151	-76.323679	-76.323682	97.107811	97.107776	72.798590
.17	-50.402848	-76.263840	-76.263843	97.186741	97.186702	73.031864
.18	-50.228364	-76.204268	-76.204271	97.266167	97.266122	73.266669
19	-50.054689	-76.144961	-76.144963	97.346096	97.346046	73 503037
.20	-49.881814	-76.085914	-76.085915	97.426540	97.426482	73.740999
.21	-49.709727	-76.027124	-76.027125	97.507507	97.507441	73.980586
.22	-49.538418	-75.968589	-75.968590	97.589007	97.588933	74.221832
.23	-49.367879	-75.910304	-75.910306	97.671051	97.670968	74.464773
.24	-49.198099	-75.852268	-75.852269	97.753650	97.753555	74.709444
.25	-49.029069	-75.794477	-75.794478	97.836814	97.836707	74.955883
.26	-48.860779	-75.736928	-75.736929	97.920556	97.920435	75.204130
.27	-48 693222	-75.679618	-75.679619	98.004886	98.004750	75.454224
.28	-48.526387	-75.622545	-75.622545	98.089818	98.089664	75.706209
.29	-48.360267	-75.565705	-75.565706	98.175364	98.175190	75.960129
.30	-48.194853	-75.509096	-75.509097	98.261537	98.261341	76.216030
.31	-48.030137	-75.452716	-75.452716	98.348352	98.348130	76.473960
.32	-47.866111	-75.396561	-75.396561	98.435821	98.435571	76.733970
.33	-47.702766	-75.340629	-75.340629	98.523961	98.523678	76.996112
.34	-47.540095	-75.284917	-75.284918	98.612786	98.612467	77.260443
.35	-47.378091	-75.229424	-75.229424	98.702312	98.701952	77.527020
.36	-47.216745	-75.174147	-75.174147	98.792556	98.792150	77.795904
.37	-47.056051	-75.119082	-75.119082	98.883535	98.883077	78.067159
.38	-46.896001	-75.064229	-75.064229	98.975267	98.974750	78.340853
.39	-46.736589	-75.009584	-75.009584	99.067771	99.067188	78.617055
.40	-46.577807	-74.955146	-74.955146	99.161067	99.160409	78.895842
.41	-46.419648	-74.900912	-74.900912	99.255174	99.254432	79.177291
.42	-46.262106	-74.846880	-74.846880	99.350115	99.349278	79.461485
.43	-46.105174	-74.793047	-74.793047	99.445911	99.444968	79.748513
.44	-45.948846	-74.739413	-74.739413	99.542586	99.541522	80.038468
.45	-45.793115	-74.685974	-74.685974	99.640165	99.638965	80.331447
.46	-45.637976	-74.632729	-74.632729	99.738673	99.737320	80.627556
.47	-45.483422	-74.579676	-74.579676	99.838137	99.836611	80.926904
.48	-45.329446	-74.526813	-74.526813	99.938587	99.936865	81.229609
.49	-45.176044	-74.474137	-74.474137	100.040051	100.038108	81.535798
.50	-45.023210	-74.421647	-74.421647	100.142561	100.140369	81.845601

$10_{9,2}$ / 10_7	$10_{8,2}$ / 10_6	$10_{8,3}$ / 10_5	$10_{7,3}$ / 10_4	$10_{7,4}$ / 10_3	$10_{6,4}$ / 10_2
69.253079	45.744324	45.730373	25 689636	25.435926	10.273643
69.465181	46.091014	46.075548	26.180856	25.904954	10.959151
69.678438	46.439808	46.422676	26.676121	26.376336	11.650686
69.892868	46.790748	46.771782	27.175539	26.850074	12.348184
70.108490	47.143873	47.122893	27.679224	27.326172	13.051569
70.325322	47.499229	47 476036	28.187291	27.804630	13.760750
70.543384	47.856860	47.831238	28.699858	28.285447	14.475625
70.762693	48.216813	48.188526	29.217048	28.768622	15.196079
70.983272	48.579137	48.547928	29.738984	29.254151	15.921984
71.205140	48.943883	48.909472	30.265791	29.742030	16.653203
71.428318	49.311103	49.273186	30.797600	30.232251	17.389586
71.652829	49.680854	49.639099	31.334538	30.724809	18.130973
71.878693	50.053194	50.007240	31.876738	31.219693	18.877194
72.105935	50.428182	50.377637	32.424329	31.716892	19.628070
72.334577	50.805881	50.750319	32.977444	32.216394	20.383414
72.564644	51.186358	51.125317	33.536213	32.718185	21.143031
72.796159	51.569682	51.502658	34.100764	33.222249	21.906719
73.029149	51.955923	51.882374	34.671225	33.728568	22.674267
73.263640	52.345159	52.264493	35.247719	34.237123	23.445462
73.499658	52.737467	52.649045	35.830366	34.747891	24.220081
73.737230	53.132931	53.036059	36.419280	35.260851	24.997899
73.976385	53.531636	53.425565	37.014571	35.775976	25.778684
74.217153	53.933674	53.817593	37.616338	36.293240	26.562201
74.459561	54.339139	54.212172	38.224677	36.812614	27.348210
74.703642	54.748132	54.609331	38.839671	37.334066	28.136468
74.949426	55.160755	55.009098	39.461395	37.857564	28.926727
75.196947	55.577119	55.411503	40.089911	38.383072	29.718737
75.446236	55.997338	55.816573	40.725271	38.910555	30.512242
75.697329	56.421530	56.224336	41.367511	39.439971	31.306985
75.950260	56.849823	56.634820	42.016656	39.971281	32.102704
76.205066	57.282346	57.048051	42.672715	40.504442	32.899135
76.461784	57.719236	57.464055	43.335681	41.039407	33.696010
76.720451	58.160636	57.882857	44.005532	41.576129	34.493056
76.981107	58.606696	58.304482	44.682230	42.114560	35.289998
77.243792	59.057571	58.728953	45.365719	42.654647	36.086557
77.508548	59.513422	59.156293	46.055928	43.196336	36.882451
77.775417	59.974416	59.586524	46.752769	43.739573	37.677393
78.044443	60.440730	60.019666	47.456137	44.284299	38.471093
78.315671	60.912541	60.455738	48.165911	44.830454	39.263259
78.589147	61.390036	60.894758	48.881952	45.377976	40.053593
78.864919	61.873407	61.336743	49.604109	45.926801	40.841795
79.143035	62.362850	61.781706	50.332214	46.476863	41.627564
79.423545	62.858565	62.229661	51.066084	47.028094	42.410594
79.706500	63.360757	62.680620	51.805523	47.580424	43.190578
79.991954	63.869633	63.134592	52.550322	48.133779	43.967209
80.279960	64.385403	63.591584	53.300257	48.688087	44.740180
80.570574	64.908276	64.051602	54.055095	49.243271	45.509183
80.863852	65.438461	64.514649	54.814590	49.799253	46.273913
81.159853	65.976166	64.980725	55.578484	50.355953	47.034069
81.458636	66.521593	65.449829	56.346510	50.913288	47.789354
81.760262	67.074940	65.921956	57.118390	51.471176	48.539478

$J_{K_{-1}K_1}$ / J_τ / K	$9_{1,8}$ / 9_{-7}	$9_{1,9}$ / 9_{-8}	$9_{0,9}$ / 9_{-9}	$10_{10,0}$ / 10_{10}	$10_{10,1}$ / 10_9	$10_{9,1}$ / 10_8
.50	-45.023210	-74.421647	-74.421647	100.142561	100.140369	81.845601
.51	-44.870937	-74.369341	-74.369341	100.246151	100.243677	82.159162
.52	-44.719220	-74.317218	-74.317218	100.350856	100.348063	82.476632
.53	-44.568053	-74.265275	-74.265275	100.456712	100.453560	82.798170
.54	-44.417432	-74.213511	-74.213511	100.563761	100.560201	83.123951
.55	-44.267350	-74.161924	-74.161924	100.672042	100.668022	83.454156
.56	-44.117803	-74.110512	-74.110512	100.781602	100.777060	83.788984
.57	-43.968786	-74.059273	-74.059273	100.892487	100.887354	84.128643
.58	-43.820293	-74.008207	-74.008207	101.004749	100.998945	84.473358
.59	-43.672319	-73.957310	-73.957310	101.118440	101.111876	84.823368
.60	-43.524859	-73.906583	-73.906583	101.233620	101.226194	85.178932
.61	-43.377909	-73.856022	-73.856022	101.350350	101.341945	85.540321
.62	-43.231463	-73.805627	-73.805627	101.468697	101.459180	85.907830
.63	-43.085518	-73.755396	-73.755396	101.588733	101.577952	86.281770
.64	-42.940068	-73.705327	-73.705327	101.710536	101.698317	86.662473
.65	-42.795109	-73.655420	-73.655420	101.834189	101.820333	87.050294
.66	-42.650637	-73.605672	-73.605672	101.959786	101.944063	87.445606
.67	-42.506647	-73.556082	-73.556082	102.087424	102.069574	87.848809
.68	-42.363134	-73.506649	-73.506649	102.217212	102.196933	88.260319
.69	-42.220095	-73.457371	-73.457371	102.349270	102.326216	88.680579
.70	-42.077525	-73.408247	-73.408247	102.483727	102.457499	89.110046
.71	-41.935420	-73.359275	-73.359275	102.620728	102.590866	89.549201
.72	-41.793775	-73.310455	-73.310455	102.760430	102.726403	89.998537
.73	-41.652588	-73.261784	-73.261784	102.903010	102.864204	90.458562
.74	-41.511854	-73.213263	-73.213263	103.048662	103.004366	90.929790
.75	-41.371569	-73.164888	-73.164888	103.197606	103.146994	91.412739
.76	-41.231729	-73.116660	-73.116660	103.350084	103.292198	91.907920
.77	-41.092331	-73.068576	-73.068576	103.506373	103.440096	92.415837
.78	-40.953370	-73.020636	-73.020636	103.666782	103.590814	92.936969
.79	-40.814843	-72.972838	-72.972838	103.831662	103.744483	93.471770
.80	-40.676747	-72.925182	-72.925182	104.001413	103.901244	94.020650
.81	-40.539077	-72.877665	-72.877665	104.176490	104.061249	94.583973
.82	-40.401830	-72.830287	-72.830287	104.357415	104.224655	95.162044
.83	-40.265004	-72.783047	-72.783047	104 544789	104.391633	95.755101
.84	-40.128593	-72.735944	-72.735944	104.739303	104.562362	96.363307
.85	-39.992595	-72.688976	-72.688976	104.941757	104.737034	96.986746
.86	-39.857007	-72.642142	-72.642142	105.153077	104.915852	97.625418
.87	-39.721825	-72.595442	-72.595442	105.374336	105.099031	98.279241
.88	-39.587046	-72.548874	-72.548874	105.606781	105.286799	98.948049
.89	-39.452667	-72.502437	-72.502437	105.851850	105.479397	99.631600
.90	-39.318684	-72.456130	-72.456130	106.111206	105.677082	100.329578
.91	-39.185095	-72.409953	-72.409953	106.386750	105.880124	101.041605
.92	-39.051896	-72.363903	-72.363903	106.680637	106.088805	101.767246
.93	-38.919084	-72.317980	-72.317980	106.995269	106.303425	102.506023
.94	-38.786657	-72.272184	-72.272184	107.333269	106.524297	103.257421
.95	-38.654611	-72.226513	-72.226513	107.697413	106.751747	104.020900
.96	-38.522943	-72.180965	-72.180965	108.090513	106.986117	104.795907
.97	-38.391651	-72.135541	-72.135541	108.515259	107.227758	105.581879
.98	-38.260732	-72.090240	-72.090240	108.974009	107.477036	106.378253
.99	-38.130182	-72.045059	-72.045059	109.468570	107.734323	107.184474
1.00	-38.000000	-72.000000	-72.000000	110.000000	108.000000	108.000000

$10_{9,2}$ / 10_7	$10_{8,2}$ / 10_6	$10_{8,3}$ / 10_5	$10_{7,3}$ / 10_4	$10_{7,4}$ / 10_3	$10_{6,4}$ / 10_2
81.760262	67.074940	65.921956	57.118390	51.471176	48.539478
82.064794	67.636397	66.397099	57.893834	52.029530	49.284159
82.372295	68.206142	66.875249	58.672545	52.588263	50.023126
82.682831	68.784344	67.356392	59.454214	53.147287	50.756117
82.996468	69.371155	67.840512	60.238522	53.706511	51.482889
83.313273	69.966713	68.327590	61.025140	54.265841	52.203211
83.633317	70.571134	68.817603	61.813729	54.825186	52.916872
83.956669	71.184516	69.310525	62.603936	55.384449	53.623682
84.283401	71.806930	69.806326	63.395401	55.943534	54.323470
84.613586	72.438426	70.304972	64.187746	56.502343	55.016091
84.947298	73.079023	70.806425	64.980584	57.060777	55.701423
85.284610	73.728716	71.310644	65.773513	57.618736	56.379369
85.625599	74.387466	71.817582	66.566115	58.176120	57.049860
85.970342	75.055208	72.327188	67.357958	58.732825	57.712853
86.318915	75.731842	72.839409	68.148593	59.288751	58.368329
86.671397	76.417240	73.354182	68.937554	59.843793	59.016299
87.027864	77.111241	73.871444	69.724358	60.397850	59.656795
87.388397	77.813655	74.391123	70.508503	60.950816	60.289876
87.753073	78.524259	74.913145	71.289471	61.502589	60.915621
88.121970	79.242802	75.437428	72.066726	62.053065	61.534131
88.495167	79.969002	75.963884	72.839716	62.602141	62.145527
88.872741	80.702551	76.492420	73.607875	63.149715	62.749943
89.254770	81.443108	77.022937	74.370625	63.695687	63.347531
89.641329	82.190306	77.555328	75.127377	64.239954	63.938453
90.032493	82.943751	78.089480	75.877542	64.782419	64.522882
90.428336	83.703015	78.625271	76.620529	65.322985	65.100999
90.828929	84.467642	79.162574	77.355755	65.861555	65.672988
91.234342	85.237143	79.701251	78.082652	66.398036	66.239039
91.644644	86 010991	80.241158	78.800676	66.932338	66.799342
92.059898	86.788619	80.782141	79.509314	67.464373	67.354089
92.480168	87.569415	81.324036	80.208097	67.994055	67.903469
92.905513	88.352714	81.866671	80.896607	68.521303	68.447665
93.335989	89.137789	82.409863	81.574487	69.046039	68.986861
93.771648	89.923840	82.953416	82.241448	69.568188	69.521232
94.212538	90.709985	83.497127	82.897280	70.087680	70.050948
94.658706	91.495239	84.040778	83.541855	70.604449	70.576170
95.110190	92.278500	84.584139	84.175127	71.118434	71.097055
95.567027	93.058526	85.126969	84.797138	71.629578	71.613747
96.029247	93.833913	85.669012	85.408013	72.137831	72.126387
96.496877	94.603071	86.209999	86.007957	72.643145	72.635102
96.969936	95.364197	86.749646	86.597249	73.145480	73.140013
97.448442	96.115260	87.287656	87.176233	73.644801	73.641232
97.932405	96.853983	87.823717	87.745308	74.141077	74.138861
98.421829	97.577851	88.357502	88.304921	74.634285	74.632994
98.916714	98.284137	88.888671	88.855554	75.124406	75.123713
99.417054	98.969973	89.416868	89.397717	75.611428	75.611096
99.922838	99.632460	89.941725	89.931936	76.095343	76.095208
100.434050	100.268833	90.462862	90.458742	76.576151	76.576109
100.950660	100.876665	90.979889	90.978672	77.053856	77.053847
101.472660	101.454090	91.492403	91.492252	77.528467	77.528466
102.000000	102.000000	92.000000	92.000000	78.000000	78.000000

$J_{K_{-1}K_1}$ / J_τ / K	$10_{6,5}$ / 10_1	$10_{5,5}$ / 10_0	$10_{5,6}$ / 10_{-1}	$10_{4,6}$ / 10_{-2}	$10_{4,7}$ / 10_{-3}
.00	8.052907	0.000000	−8.052907	−10.273643	−25.435926
.01	8.608031	0.798341	−7.498971	−9.594212	−24.969248
.02	9.164289	1.596439	−6.946274	−8.920896	−24.504915
.03	9.721626	2.394050	−6.394870	−8.253717	−24.042919
.04	10.279986	3.190930	−5.844806	−7.592688	−23.583253
.05	10.839312	3.986836	−5.296133	−6.937806	−23.125910
.06	11.399546	4.781524	−4.748898	−6.289058	−22.670879
.07	11.960630	5.574752	−4.203147	−5.646418	−22.218151
.08	12.522503	6.366277	−3.658925	−5.009851	−21.767715
.09	13.085104	7.155857	−3.116275	−4.379309	−21.319559
.10	13.648373	7.943250	−2.575238	−3.754737	−20.873671
.11	14.212246	8.728218	−2.035857	−3.136069	−20.430037
.12	14.776660	9.510522	−1.498169	−2.523232	−19.988645
.13	15.341552	10.289924	−0.962212	−1.916144	−19.549480
.14	15.906858	11.066190	−0.428022	−1.314721	−19.112528
.15	16.472511	11.839089	0.104365	−0.718867	−18.677773
.16	17.038448	12.608392	0.634918	−0.128487	−18.245199
.17	17.604600	13.373875	1.163606	0.456521	−17.814791
.18	18.170904	14.135317	1.690397	1.036262	−17.386532
.19	18.737290	14.892506	2.215265	1.610845	−16.960406
.20	19.303692	15.645232	2.738181	2.180377	−16.536396
.21	19.870044	16.393296	3.259121	2.744969	−16.114483
.22	20.436276	17.136503	3.778062	3.304732	−15.694652
.23	21.002322	17.874670	4.294981	3.859777	−15.276884
.24	21.568113	18.607623	4.809857	4.410216	−14.861161
.25	22.133581	19.335198	5.322672	4.956158	−14.447466
.26	22.698660	20.057242	5.833408	5.497712	−14.035780
.27	23.263280	20.773616	6.342049	6.034985	−13.626086
.28	23.827375	21.484192	6.848581	6.568083	−13.218364
.29	24.390876	22 188858	7.352990	7.097109	−12.812596
.30	24.953718	22.887515	7.855265	7.622164	−12.408765
.31	25.515833	23.580077	8.355396	8.143346	−12.006853
.32	26.077155	24.266477	8.853374	8.660751	−11.606839
.33	26.637619	24.946659	9.349191	9.174473	−11.208708
.34	27.197159	25.620584	9.842842	9.684602	−10.812439
.35	27.755710	26.288230	10.334321	10.191224	−10.418016
.36	28.313209	26.949587	10.823625	10.694426	−10.025420
.37	28.869594	27.604661	11.310751	11.194287	−9.634633
.38	29.424801	28.253471	11.795699	11.690887	−9.245637
.39	29.978770	28.896052	12.278468	12.184303	−8.858416
.40	30.531441	29.532448	12.759059	12.674605	−8.472950
.41	31.082754	30.162718	13.237474	13.161866	−8.089223
42	31.632652	30.786930	13.713716	13.646152	−7.707217
.43	32.181078	31.405163	14.187790	14.127528	−7.326915
.44	32.727977	32.017504	14.659700	14.606056	−6.948300
.45	33.273295	32.624050	15.129452	15.081795	−6.571356
.46	33.816979	33.224903	15.597054	15.554803	−6.196066
.47	34.358978	33.820171	16.062511	16.025135	−5.822413
.48	34.899243	34.409968	16.525833	16.492842	−5.450381
.49	35.437726	34.994411	16.987029	16.957976	−5.079953
.50	35.974381	35.573619	17.446108	17.420584	−4.711115

$10_{3,7}$	$10_{3,8}$	$10_{2,8}$	$10_{2,9}$	$10_{1,9}$	$10_{1,10}$	$10_{0,10}$
10_{-4}	10_{-5}	10_{-6}	10_{-7}	10_{-8}	10_{-9}	10_{-10}
-25.689636	-45.730373	-45.744324	-69.253079	-69.253465	-95.905725	-95.905729
-25.202356	-45.387125	-45.399700	-69.042116	-69.042458	-95.834039	-95.834043
-24.718911	-45.045777	-45.057104	-68.832274	-68.832578	-95.762721	-95.762724
-24.239204	-44.706307	-44.716501	-68.623538	-68.623806	-95.691766	-95.691769
-23.763139	-44.368688	-44.377855	-68.415890	-68.416127	-95.621168	-95.621171
-23.290623	-44.032896	-44.041134	-68.209315	-68.209525	-95.550923	-95.550925
-22.821567	-43.698907	-43.706304	-68.003799	-68.003984	-95.481025	-95.481027
-22.355886	-43.366699	-43.373334	-67.799325	-67.799489	-95.411469	-95.411471
-21.893497	-43.036247	-43.042194	-67.595880	-67.596024	-95.342251	-95.342252
-21.434321	-42.707529	-42.712855	-67.393448	-67.393575	-95.273366	-95.273367
-20.978282	-42.380522	-42.385287	-67.192017	-67.192128	-95.204809	-95.204810
-20.525306	-42.055205	-42.059464	-66.991572	-66.991670	-95.136575	-95.136576
-20.075324	-41.731555	-41.735359	-66.792100	-66.792186	-95.068662	-95.068662
-19.628267	-41.409552	-41.412946	-66.593587	-66.593663	-95.001063	-95.001064
-19.184070	-41.089173	-41.092199	-66.396022	-66.396088	-94.933775	-94.933776
-18.742672	-40.770400	-40.773094	-66.199392	-66.199450	-94.866795	-94.866795
-18.304013	-40.453211	-40.455607	-66.003683	-66.003734	-94.800117	-94.800117
-17.868034	-40.137586	-40.139715	-65.808886	-65.808930	-94.733738	-94.733738
-17.434682	-39.823507	-39.825396	-65.614986	-65.615025	-94.667654	-94.667654
-17.003902	-39.510953	-39.512628	-65.421975	-65.422008	-94.601862	-94.601862
-16.575644	-39.199906	-39.201389	-65.229839	-65.229868	-94.536357	-94.536357
-16.149860	-38.890347	-38.891659	-65.038568	-65.038593	-94.471136	-94.471137
-15.726501	-38.582259	-38.583418	-64.848151	-64.848173	-94.406196	-94.406197
-15.305524	-38.275622	-38.276645	-64.658578	-64.658597	-94.341534	-94.341534
-14.886885	-37.970421	-37.971322	-64.469838	-64.469854	-94.277144	-94.277145
-14.470541	-37.666637	-37.667430	-64.281921	-64.281935	-94.213026	-94.213026
-14.056453	-37.364253	-37.364950	-64.094818	-64.094830	-94.149174	-94.149175
-13.644583	-37.063253	-37.063865	-63.908518	-63.908528	-94.085587	-94.085587
-13.234892	-36.763621	-36.764157	-63.723012	-63.723021	-94.022261	-94.022261
-12.827345	-36.465340	-36.465809	-63.538291	-63.538298	-93.959192	-93.959192
-12.421908	-36.168395	-36.168805	-63.354345	-63.354352	-93.896378	-93.896378
-12.018547	-35.872770	-35.873128	-63.171166	-63.171171	-93.833816	-93.833816
-11.617230	-35.578451	-35.578762	-62.988744	-62.988749	-93.771504	-93.771504
-11.217926	-35.285421	-35.285692	-62 807072	-62.807076	-93.709437	-93.709437
-10.820604	-34.993667	-34.993902	-62.626140	-62.626143	-93.647614	-93.647614
-10.425236	-34.703174	-34.703378	-62.445940	-62.445943	-93.586031	-93.586031
-10.031795	-34.413929	-34.414105	-62.266464	-62.266467	-93.524687	-93.524687
-9.640251	-34.125916	-34.126068	-62.087704	-62.087707	-93.463578	-93.463578
-9.250580	-33.839123	-33.839254	-61.909653	-61.909655	-93.402702	-93.402702
-8.862757	-33.553535	-33.553648	-61.732302	-61.732303	-93.342056	-93.342056
-8.476755	-33.269141	-33.269238	-61.555643	-61.555645	-93.281638	-93.281638
-8.092551	-32.985927	-32.986010	-61.379671	-61.379672	-93.221445	-93.221445
-7.710123	-32.703880	-32.703951	-61.204376	-61.204377	-93.161475	-93.161475
-7.329447	-32.422988	-32.423048	-61.029752	-61.029753	-93.101726	-93.101726
-6.950502	-32.143239	-32.143290	-60.855792	-60.855792	-93.042195	-93.042195
-6.573266	-31.864620	-31.864663	-60.682488	-60.682489	-92.982881	-92.982881
-6.197719	-31.587120	-31.587156	-60.509835	-60.509836	-92.923780	-92.923780
-5.823840	-31.310726	-31.310757	-60.337825	-60.337826	-92.864890	-92.864890
-5.451610	-31.035429	-31.035455	-60.166452	-60.166453	-92.806210	-92.806210
-5.081009	-30.761216	-30.761238	-59.995710	-59.995710	-92.747738	-92.747738
-4.712020	-30.488076	-30.488094	-59.825591	-59.825591	-92.689470	-92.689470

$J_{K_{-1}K_1}$ / J_τ / κ	$10_{6,5}$ / 10_1	$10_{5,5}$ / 10_0	$10_{5,6}$ / 10_{-1}	$10_{4,6}$ / 10_{-2}	$10_{4,7}$ / 10_{-3}
.50	35.974381	35.573619	17.446108	17.420584	-4.711115
.51	36.509163	36.147716	17.903080	17.880712	-4.343350
.52	37.042031	36.716825	18.357957	18.338405	-3.978144
.53	37.572943	37.281070	18.810749	18.793704	-3.613979
.54	38.101860	37.840574	19.261469	19.246651	-3.251342
.55	38.628746	38.395460	19.710128	19.697284	-2.890218
.56	39.153565	38.945851	20.156740	20.145640	-2.530591
.57	39.676285	39.491866	20.601318	20.591755	-2.172447
.58	40.196874	40.033621	21.043875	21.035664	-1.815773
.59	40.715304	40.571233	21.484424	21.477399	-1.460553
.60	41.231547	41.104812	21.922981	21.916991	-1.106775
.61	41.745579	41.634467	22.359558	22.354471	-0.754423
.62	42.257376	42.160302	22.794172	22.789868	-0.403486
.63	42.766919	42.682421	23.226836	23.223211	-0.053948
.64	43.274188	43.200919	23.657565	23.654525	0.294201
.65	43.779165	43.715891	24.086375	24.083837	0.640976
.66	44.281838	44.227428	24.513280	24.511172	0.986390
.67	44.782192	44.735614	24.938296	24.936554	1.330456
.68	45.280216	45.240534	25.361437	25.360006	1.673184
.69	45.775902	45.742264	25.782719	25.781550	2.014588
.70	46.269242	46.240881	26.202158	26.201209	2.354679
.71	46.760230	46.736455	26.619768	26.619003	2.693470
.72	47.248864	47.229054	27.035565	27.034952	3.030972
.73	47.735140	47.718742	27.449563	27.449077	3.367197
.74	48.219059	48.205579	27.861779	27.861396	3.702155
.75	48.700622	48.689624	28.272227	28.271927	4.035858
.76	49.179831	49.170931	28.680921	28.680690	4.368317
.77	49.656689	49.649551	29.087877	29.087700	4.699543
.78	50.131204	50.125532	29.493110	29.492976	5.029546
.79	50.603380	50.598921	29.896634	29.896533	5.358337
.80	51.073226	51.069760	30.298463	30.298389	5.685927
.81	51.540751	51.538091	30.698612	30.698558	6.012325
.82	52.005964	52.003952	31.097095	31.097056	6.337541
.83	52.468878	52.467378	31.493925	31.493899	6.661585
.84	52.929502	52.928404	31.889118	31.889099	6.984468
.85	53.387850	53.387062	32.282686	32.282673	7.306198
.86	53.843936	53.843382	32.674643	32.674635	7.626786
.87	54.297773	54.297394	33.065002	33.064997	7.946239
.88	54.749375	54.749123	33.453776	33.453773	8.264569
.89	55.198757	55.198596	33.840979	33.840977	8.581783
.90	55.645935	55.645836	34.226623	34.226622	8.897891
.91	56.090925	56.090866	34.610720	34.610720	9.212902
.92	56.533741	56.533709	34.993284	34.993283	9.526823
93	56.974402	56.974385	35.374326	35.374325	9.839664
.94	57.412921	57.412914	35.753858	35.753858	10.151434
.95	57.849317	57.849314	36.131892	36.131892	10.462139
.96	58.283605	58.283604	36.508440	36.508440	10.771790
.97	58.715801	58.715801	36.883514	36.883514	11.080393
.98	59.145922	59.145922	37.257124	37.257124	11.387958
.99	59.573983	59.573983	37.629283	37.629283	11.694490
1.00	60.000000	60.000000	38.000000	38.000000	12.000000

$10_{3,7}$	$10_{3,8}$	$10_{2,8}$	$10_{2,9}$	$10_{1,9}$	$10_{1,10}$	$10_{0,10}$
10_{-4}	10_{-5}	10_{-6}	10_{-7}	10_{-8}	10_{-9}	10_{-10}
-4.712020	-30.488076	-30.488094	-59.825591	-59.825591	-92.689470	-92.689470
-4.344623	-30.215998	-30.216014	-59.656090	-59.656090	-92.631406	-92.631406
-3.978802	-29.944973	-29.944985	-59.487200	-59.487200	-92.573543	-92.573543
-3.614538	-29.674988	-29.674999	-59.318916	-59.318916	-92.515880	-92.515880
-3.251816	-29.406035	-29.406043	-59.151231	-59.151231	-92.458413	-92.458413
-2.890617	-29.138102	-29.138109	-58.984140	-58.984140	-92.401142	-92.401142
-2.530927	-28.871180	-28.871186	-58.817637	-58.817637	-92.344064	-92.344064
-2.172729	-28.605259	-28.605264	-58.651716	-58.651716	-92.287178	-92.287178
-1.816008	-28.340329	-28.340333	-58.486372	-58.486372	-92.230481	-92.230481
-1.460749	-28.076381	-28.076384	-58.321599	-58.321599	-92.173973	-92.173973
-1.106937	-27.813405	-27.813408	-58.157391	-58.157391	-92.117650	-92.117650
-0.754557	-27.551393	-27.551395	-57.993745	-57.993745	-92.061512	-92.061512
-0.403595	-27.290334	-27.290336	-57.830653	-57.830653	-92.005557	-92.005557
-0.054038	-27.030221	-27.030222	-57.668111	-57.668111	-91.949783	-91.949783
0.294128	-26.771044	-26.771045	-57.506115	-57.506115	-91.894188	-91.894188
0.640918	-26.512795	-26.512795	-57.344658	-57.344658	-91.838771	-91.838771
0.986343	-26.255465	-26.255465	-57.183737	-57.183737	-91.783530	-91.783530
1.330418	-25.999045	-25.999046	-57.023346	-57.023346	-91.728463	-91.728463
1.673154	-25.743529	-25.743529	-56.863480	-56.863480	-91.673570	-91.673570
2.014564	-25.488907	-25.488907	-56.704135	-56.704135	-91.618848	-91.618848
2.354661	-25.235171	-25.235171	-56.545306	-56.545306	-91.564295	-91.564295
2.693456	-24.982314	-24.982314	-56.386989	-56.386989	-91.509911	-91.509911
3.030961	-24.730327	-24.730327	-56.229179	-56.229179	-91.455694	-91.455694
3.367188	-24.479204	-24.479204	-56.071871	-56.071871	-91.401643	-91.401643
3.702149	-24.228936	-24.228937	-55.915062	-55.915062	-91.347755	-91.347755
4.035853	-23.979517	-23.979517	-55.758747	-55.758747	-91.294030	-91.294030
4.368314	-23.730938	-23.730938	-55.602921	-55.602921	-91.240467	-91.240467
4.699541	-23.483194	-23.483194	-55.447582	-55.447582	-91.187063	-91.187063
5.029544	-23.236275	-23.236275	-55.292723	-55.292723	-91.133817	-91.133817
5.358336	-22.990176	-22.990176	-55.138342	-55.138342	-91.080729	-91.080729
5.685926	-22.744890	-22.744890	-54.984435	-54.984435	-91.027797	-91.027797
6.012324	-22.500410	-22.500410	-54.830997	-54.830997	-90.975019	-90.975019
6.337540	-22.256728	-22.256728	-54.678024	-54.678024	-90.922394	-90.922394
6.661585	-22.013840	-22.013840	-54.525514	-54.525514	-90.869922	-90.869922
6.984468	-21.771737	-21.771737	-54.373461	-54.373461	-90.817600	-90.817600
7.306198	-21.530414	-21.530414	-54.221862	-54.221862	-90.765427	-90.765427
7.626785	-21.289864	-21.289864	-54.070714	-54.070714	-90.713403	-90.713403
7.946239	-21.050081	-21.050081	-53.920013	-53.920013	-90.661527	-90.661527
8.264569	-20.811059	-20.811059	-53.769756	-53.769756	-90.609796	-90.609796
8.581783	-20.572791	-20.572791	-53.619938	-53.619938	-90.558210	-90.558210
8.897891	-20.335273	-20.335273	-53.470556	-53.470556	-90.506767	-90.506767
9.212901	-20.098497	-20.098497	-53.321607	-53.321607	-90.455467	-90.455467
9.526823	-19.862458	-19.862458	-53.173088	-53.173088	-90.404308	-90.404308
9.839664	-19.627150	-19.627150	-53.024994	-53.024994	-90.353290	-90.353290
10.151434	-19.392567	-19.392567	-52.877324	-52.877324	-90.302411	-90.302411
10.462139	-19.158705	-19.158705	-52.730073	-52.730073	-90.251670	-90.251670
10.771790	-18.925557	-18.925557	-52.583238	-52.583238	-90.201066	-90.201066
11.080393	-18.693118	-18.693118	-52.436817	-52.436817	-90.150598	-90.150598
11.387958	-18.461382	-18.461382	-52.290805	-52.290805	-90.100265	-90.100265
11.694490	-18.230344	-18.230344	-52.145200	-52.145200	-90.050066	-90.050066
12.000000	-18.000000	-18.000000	-52.000000	-52.000000	-90.000000	-90.000000

$J_{K_{-1}K_1}$ / J_r / K	$11_{11\,0}$ / 11_{11}	$11_{11\,1}$ / 11_{10}	$11_{10\,1}$ / 11_9	$11_{10\,2}$ / 11_8	$11_{9,2}$ / 11_7
00	116 491011	116 491010	87 004844	87 004758	60 636950
01	116 570147	116 570146	87 238086	87 237987	61 017653
.02	116 649698	116 649696	87 472591	87 472479	61 400564
03	116 729670	116 729669	87 708380	87 708251	61 785724
04	116 810070	116 810069	87 945471	87 945325	62 173169
05	116 890905	116 890904	88 183887	88 183720	62 562941
06	116 972182	116 972180	88 423649	88 423458	62 955082
07	117 053908	117 053905	88 664777	88 664561	63 349635
08	117 136089	117 136086	88 907296	88 907049	63 746645
09	117 218734	117 218731	89 151228	89 150948	64 146159
10	117 301850	117 301846	89 396597	89 39627°	64 548?74
11	117 385445	117 385441	89 643428	89 643066	64 952891
12	117 469528	117 469523	89 891746	89 891335	65 360213
13	117 554105	117 554100	90 141576	90 141111	65 77024
14	117 639187	117 639181	90 392947	90 392419	66 183037
15	117 724782	117 724775	90 645885	90 645287	66 5986 ?
16	117 810899	117 810891	90 900419	90 899742	67 017158
17	117 897548	117 897538	91 156579	91 155813	67 438610
18	117 984738	117 984727	91 414395	91 413528	67 863077
19	118 072479	118 072466	91 673898	91 672919	68 290630
20	118 160781	118 160766	91 93512?	91 934015	68 721341
21	118 249656	118 249638	92 198099	92 196848	69 155287
22	118 339113	118 339093	92 462865	92 461452	69 592547
23	118 429165	118 429142	92 729455	92 727861	70 033206
24	118 519822	118 519797	92 997907	92 996108	70 477352
25	118 611098	118 611069	93 268259	93 266231	70 925076
26	118 703005	118 702971	93 540552	93 538266	71 376476
27	118 795554	118 795515	93 814827	93 812251	71 831653
28	118 888761	118 888716	94 091128	94 088226	72 290716
29	118 982638	118 982587	94 369500	94 366231	72 753777
30	119 077200	119 077142	94 649989	94 646309	73 220954
31	119 172462	119 172395	94 932643	94 928502	73 692374
32	119 268439	119 268363	95 217515	95 212855	74 168168
33	119 365148	119 365060	95 504657	95 499415	74 648476
34	119 462604	119 462504	95 794124	95 788230	75 133445
35	119 560825	119 560711	96 085974	96 079347	75 623229
36	119 659829	119 659699	96 380267	96 372819	76 117992
37	119 759635	119 759486	96 677067	96 668697	76 617907
38	119 860261	119 860091	96 976440	96 967037	77 123156
39	119 961729	119 961534	97 278455	97 267893	77 633930
40	120 064059	120 063836	97 583186	97 571325	78 150433
41	120 167273	120 167019	97 890709	97 877391	78 672877
42	120 271394	120 271104	98 201106	98 186155	79 201487
43	120 376446	120 376114	98 514461	98 497679	79 736497
44	120 482455	120 48?075	98 830864	98 812030	80 278157
45	120 589445	120 589012	99 150411	99 129276	80 826724
46	120 697446	120 696951	99 473201	99 449489	81 38 470
47	120 806485	120 805919	99 799342	99 772740	81 94 677
48	120 916594	120 915946	100 12894	100 099106	82 516641
49	121 027803	121 027063	100 462134	100 428664	83 0 5665
50	121 140146	121 139299	100 799033	100 761495	83 683066

$11_{9\,3}$ 11_6	$11_{8,3}$ 11_5	$11_{8\,4}$ 11_4	$11_{7,4}$ 11_3	$11_{7\,5}$ 11_2	$11_{6,5}$ 11_1	$11_{6,6}$ 11_0
60 633351	37 578159	37 498959	18 528459	17 590939	5 073416	0 000000
61 013604	38 108034	38 020543	19 246058	18 234087	6 002491	0 694530
61 396015	38 641635	38 545066	19 970846	18 879736	6 936016	1 388969
61 780614	39 179057	39 072555	20 702957	19 527845	7 873687	2 083227
62 167435	39 720394	39 603034	21 442519	20 178371	8 815195	2 777213
62 556511	40 265749	40 136530	22 189651	20 831268	9 760223	3 470836
62 947876	40 815229	40 673064	22 944459	21 486486	10 708453	4 164007
63 341565	41 368942	41 212661	23 707040	22 143976	11 659557	4 856636
63 737614	41 927007	41 755343	24 477475	22 803682	12 613209	5 548635
64 136059	42 489543	42 301130	25 255832	23 465549	13 569075	6 239915
64 536936	43 056677	42 850043	26 042164	24 129518	14 526822	6 930390
64 940284	43 628540	43 402100	26 836503	24 795529	15 486109	7 619972
65 346141	44 205272	43 957320	27 638868	25 463517	16 446598	8 308576
65 754546	44 787014	44 515718	28 449255	26 133416	17 407946	8 996118
66 165538	45 373915	45 077309	29 267642	26 805159	18 369808	9 682515
66 579159	45 966132	45 642106	30 093987	27 478674	19 331836	10 367684
66 995449	46 563824	46 210121	30 928224	28 153888	20 293682	11 051545
67 414450	47 167158	46 781364	31 770271	28 830727	21 254996	11 734020
67 836206	47 776307	47 355842	32 620020	29 509113	22 215424	12 415029
68 260759	48 391448	47 933561	33 477347	30 188966	23 174614	13 094497
68 688154	49 012763	48 514525	34 342103	30 870204	24 132211	13 772351
69 18435	49 640440	49 098736	35 214122	31 552745	25 087857	14 448516
69 551648	50 274672	49 686194	36 093216	32 236502	26 041198	15 122924
69 987838	50 915652	50 276894	36 979182	32 921387	26 991875	15 795503
70 427052	51 563581	50 870831	37 871795	33 607313	27 939533	16 466189
70 869338	52 218658	51 467997	38 770817	34 294187	28 883816	17 134917
71 314742	52 881085	52 068382	39 675990	34 981916	29 824370	17 801622
71 763312	53 551064	52 671971	40 587046	35 670408	30 760845	18 466247
72 215098	54 228794	53 278748	41 503698	36 359565	31 692895	19 128731
72 670148	54 914472	53 888693	42 425649	37 049292	32 620176	19 789020
73 128511	55 608293	54 501783	43 352590	37 739488	33 542354	20 447060
73 590236	56 310442	55 117993	44 284200	38 430056	34 459102	21 102800
74 055373	57 021098	55 737292	45 220147	39 120894	35 370100	21 756190
74 523972	57 740430	56 359649	46 160089	39 811900	36 275043	22 407186
74 996081	58 468594	56 985027	47 103677	40 502972	37 173636	23 055743
75 471752	59 205733	57 613387	48 050551	41 194007	38 065599	23 701820
75 951032	59 951973	58 244685	49 000343	41 884900	38 950671	24 345378
76 433971	60 707422	58 878875	49 952678	42 575547	39 828607	24 986381
76 920617	6 472168	59 515905	50 907172	43 265844	40 699182	25 624795
77 411019	62 246275	60 155721	51 863434	43 955085	41 562194	26 260589
77 90 223	63 029785	60 798265	52 821064	44 644965	42 417463	26 893734
78 403 2 6	63 822712	61 443474	53 779655	45 333578	43 264832	27 524204
78 905223	64 625046	62 091283	54 738792	46 021420	44 104172	28 151975
79 11109	65 436747	62 741621	55 698053	46 708386	44 935378	28 777025
79 9 0976	66 257745	63 394414	56 657005	47 394371	45 758372	29 399335
80 434866	67 087943	64 049583	57 615210	48 079272	46 573101	30 018889
80 952818	67 927212	64 707045	58 572221	48 762980	47 379541	30 635672
81 4 4870	68 775394	65 366715	59 527581	49 445411	48 177689	31 249671
82 001058	69 632302	66 028501	60 480829	50 126447	48 967570	31 860876
82 5 1414	70 497719	66 692 09	61 431492	50 805992	49 749233	32 469280
83 065969	71 371402	67 358039	62 379095	51 483950	50 522746	33 074876

J_K , K_1 J_r K	$11_{11\ 0}$ 11_{11}	$11_{11\ 1}$ 11_{10}	$11_{10\ 1}$ 11_{9}	$11_{10\ 2}$ 11_{8}	$11_{9\ 2}$ 11_{7}
50	121 140146	121 139299	100 799033	100 761495	83 683066
51	121 253658	121 252690	101 139778	101 097682	84 279166
52	121 368378	121 367270	101 484516	101 437311	84 684299
53	121 484343	121 48 075	101 833401	101 780470	85 498801
54	121 601595	121 600144	102 186599	102 127251	86 123013
55	121 720179	121 718517	102 544287	102 477748	86 757278
56	121 840140	121 838237	102 906656	102 8320 8	87 401935
57	121 961529	121 959349	103 273912	103 190281	88 057320
58	122 084399	122 081899	103 646273	103 552520	88 723756
59	122 208804	122 205937	104 023979	103 918882	89 401555
60	122 334806	122 331516	104 407283	104 289475	90 091010
61	122 462468	122 458692	104 796464	104 664410	90 792388
62	122 59 859	122 587522	105 191818	105 043803	91 505932
63	122 723054	122 718069	105 593669	105 427772	92 231847
.64	122 856131	122 850399	106 002365	105 816436	92 970301
65	122 991177	122 984582	106 418286	106 209919	93 721418
66	123 128285	123 120690	106 841838	106 608346	94 485276
67	123 2675 6	123 258804	107 273466	107 011847	95 261898
68	123 409099	123 399006	107 713646	107 20550	96 051254
69	123 553036	123 541385	108 162897	107 834589	96 853256
70	123 699497	123 686037	108 621774	108 254097	97 667757
71	123 848627	123 833062	109 090877	108 679211	98 494549
72	124 000586	123 982569	109 570850	109 110067	99 333365
73	124 155550	124 134671	110 062378	109 546804	100 183876
74	124 313715	124 289494	110 566191	109 989560	101 045695
75	124 475302	124 447169	111 083062	110 438473	101 918375
76	124 6405 5	124 607837	111 613793	110 893681	102 801411
77	124 809752	124 771650	112 159242	111 355322	103 694240
78	124 983205	1 4 938770	112 720255	111 823530	104 596243
79	125 161283	125 109374	113 297714	112 298441	105 506737
80	125 344363	125 283617	113 892 93	112 780184	106 424979
81	125 532942	125 461794	114 505144	113 268887	107 350156
82	125 727553	125 644030	115 137381	113 764675	108 281381
83	125 9 8826	125 830 90	115 789057	114 267665	109 217677
84	126 137496	126 021726	116 461136	114 77 972	110 157969
85	126 354427	126 217710	117 154177	115 295704	111 101059
86	126 560639	126 418834	117 868608	115 820960	112 045605
87	126 817340	126 625413	118 604709	116 353836	112 990084
88	127 065970	126 837785	119 367600	116 894415	113 932765
89	127 328247	127 056315	120 142232	117 442775	114 871643
90	127 606722	127 281395	120 943390	117 998982	115 804408
91	127 90 338	127 513445	121 765699	118 563096	116 728369
92	128 219494	127 752914	122 608635	119 135162	117 640397
93	128 561096	128 000284	123 471547	119 715217	118 536880
94	128 931069	128 256067	124 353677	120 303286	119 413698
95	129 333829	128 520807	125 254184	120 899385	1 0 266266
96	129 774142	128 795079	126 172167	121 503514	121 089661
97	130 256863	129 079490	127 106690	122 115667	121 8 8894
98	130 786521	129 374672	128 056800	122 735821	122 629317
99	131 366799	129 681282	129 021547	123 363946	123 337148
100	132 000000	130 000000	130 000000	124 000000	124 000000

$11_{9\,3}$ 11_6	$11_{8\,3}$ 11_5	$11_{8\,4}$ 11_4	$1_{7\,4}$ 11_3	$11_{7\,5}$ 11_2	$11_{6\,5}$ 11_1	$11_{6\,6}$ 11_0
83 065969	71 371[illegible]02	67 358039	62 [illegible] 9095	51 4839 0	[illegible]0 22746	33 074876
83 60 751	7 2 078	68 02 587	6[illegible] 3231 4	52 160224	51 [illegible]38 99	33 677661
84 147781	73 [illegible]48	68 691817	64 2[illegible]3180	[illegible]2 83 720	52 045700	34 277631
84 695090	74 039 90	69 36 706	65 1986[illegible]1	53 507343	52 795376	34 874787
85 246686	74 942956	70 [illegible]38049	66 129173	54 178 05	53 537365	35 469130
85 802587	75 8 [illegible] 73	70 71[illegible]756	67 054156	54 846616	54 2718 0	36 060663
86 362800	76 770050	71 386703	67 973145	55 513091	54 998904	36 649391
86 9 7332	77 692570	72 062761	68 8856 0	56 177[illegible]46	55 71[illegible] 87	37 235319
87 496182	78 620[illegible]99	72 7 9793	69 791231	56 83[illegible]301	56 431649	37 8184[illegible]6
88 069346	79 5[illegible]3377	73 417678	70 689401	57 498878	57 137670	38 3[illegible]8810
88 646813	80 490729	74 096261	71 579733	58 156003	57 [illegible]37037	38 976392
89 228568	81 432056	74 775404	72 461812	58 810605	58 529936	39 551 11
89 814588	82 376837	75 4549 9	73 335[illegible]50	59 462614	59 216554	40 12[illegible]282
90 404844	83 324532	76 134775	74 199692	60 111967	59 897077	40 6926 7
90 9[illegible]9303	84 [illegible]74575	76 814698	75 054818	60 758602	60 571687	41 [illegible]59231
91 597920	85 226[illegible]76	77 494570	75 900349	61 402463	61 240564	41 823139
92 200646	86 179319	78 174230	76 7360 8	62 043494	61 903882	42 384[illegible]56
92 807423	87 132763	78 85 515	77 561726	62 681645	62 561811	42 9 290
93 418185	88 086032	79 53225	78 377241	63 [illegible]316871	63 214516	43 498787
94 032856	89 038[illegible]3	80 210293	79 182504	63 949128	63 862155	44 052035
94 651354	89 989197	80 8874 7	79 977171	64 [illegible]578377	64 504880	44 6 2 63
95 [illegible]273 64	90 937581	81 563[illegible]50	80 762151	65 204584	65 14[illegible]836	45 150690
95 399441	91 882765	82 238426	81 [illegible]36600	65 827717	65 776161	45 69[illegible] 34
96 528811	92 823904	8 911903	82 300917	66 447749	66 40[illegible]983	46 23[illegible]016
97 161568	93 760115	83 [illegible]83805	83 055244	67 064655	67 029440	46 779353
97 797574	94 6[illegible]0183	84 253957	83 799761	67 678415	67 649635	47 317167
98 436679	95 61 061	84 922185	84 534681	68 289 13	68 [illegible]65685	47 852478
99 078718	96 [illegible]52 378	85 [illegible]58 316	85 260243	68 896435	68 877694	48 385305
99 723 13	97 [illegible]36917	86 252177	85 976712	69 500671	69 485760	48 915669
100 370872	98 33[illegible]4276	86 913600	86 684369	70 101714	70 089976	49 443590
101 020 86	99 22[illegible]0880	87 57241[illegible]	87 3[illegible] 511	70 6995 2	70 690426	49 969088
101 672429	100 09 801	88 228[illegible]69	8[illegible] 074 9	71 29 212	71 28719	50 492183
102 3261 9	100 958128	88 881592	8[illegible] 757462	71 8856 7	71 880349	51 012896
10 9 1513	101 80[illegible]015	89 [illegible]316 5	89 43 887	7 473932	72 46996[illegible]	51 531245
103 63[illegible]609	102 641708	90 17[illegible]50	90 101019	73 059014	73 056106	52 047252
104 29[illegible]9 4	103 461567	90 82189[illegible]	90 762 54	73 64[illegible]923	73 638833	52 560935
104 954390	104 266085	91 461836	91 416580	74 219669	74 218200	53 072314
105 613199	105 054908	92 098147	92 064575	74 795266	74 [illegible]94260	53 581408
106 271994	105 827847	92 730708	92 706399	75 3677[illegible]0	75 367062	54 0882 6
106 930372	106 584884	93 359411	93 342 01	75 937077	75 936648	54 592818
107 587903	107 326172	93 984158	93 972513	76 503326	76 [illegible]03062	55 095170
108 244126	108 052027	94 60485[illegible]	94 597249	77 06649[illegible]	77 066341	55 595312
108 898551	108 762916	95 221435	95 2 67[illegible]	77 626606	77 626521	56 093262
109 550656	109 459436	95 833820	95 831061	78 183679	78 18[illegible]635	56 589037
110 199886	110 142296	96 441960	96 440478	78 737735	78 737716	57 082655
1 0 845656	110 812286	97 045808	97 045098	79 288799	79 2[illegible]8791	57 574133
111 487347	111 470462	97 645335	97 645046	79 836891	79 8 6888	58 063457
112 124314	112 117115	98 240519	98 240428	80 382034	80 382033	58 550735
112 755880	112 753752	98 831354	98 831336	80 924252	80 924252	59 035892
113 381348	113 331083	99 417842	99 417841	81 463566	81 46 [illegible]66	59 518975
114 000000	114 000000	100 000000	100 000000	82 000000	8[illegible] 0 0	60 000000

J_K J_r K	11_{56} 11_{1}	11_{57} 11_{0}	11_{47} 11_{-3}	11_{48} 11_{-4}	11_{38} 11_{-5}	11_{39} 11_{-6}
	3 73416	17 590919	18 028459	-37 498959	-37 578159	-60 633351
	-4 1 9 8	16 9503 1	9 73	-36 98028	-37 051923	-60 255223
0	3 2979	-16 312298	17 1 4 55	36 464505	-36 529240	59 879190
03	2 315819	-15 676874	-16 4 7352	-35 951581	36 010030	-59 505222
04	1 407408	-15 044091	15 7 7046	35 441487	35 494215	-59 133288
0	0 504843	14 413977	-15 043180	-34 934197	-34 981721	58 763361
06	0 39163	13 786557	14 365599	-34 429682	-34 472477	-58 395412
07	1 291809	- 3 161856	13 694144	-33 927914	-33 966415	-58 029413
08	2 1654 1	12 539896	13 028663	33 428865	-33 463470	-57 665336
09	3 042366	-11 920695	-12 369001	-32 932506	-32 963579	-57 303157
10	3 912370	-11 304270	-11 715006	-32 438808	32 466682	-56 942848
11	4 775297	-10 690637	-11 066528	-31 947742	31 972723	-56 584383
12	5 631003	-10 079808	-10 423423	-31 459281	31 481645	56 227739
13	6 479358	9 471793	-9 785547	-30 973395	-30 993197	-55 872891
14	7 320257	8 866600	-9 152760	-30 490057	-30 507926	55 519814
15	8 153610	8 264238	-8 524929	-30 009237	-30 025184	-55 168486
16	8 979352	7 664709	-7 901921	-29 530908	-29 545124	-54 818883
17	9 797433	7 068018	-7 283611	29 055042	-29 067700	54 470983
18	10 607828	6 474164	-6 669875	-28 581610	-28 592869	54 124764
19	11 410529	-5 883149	6 060595	-28 110586	28 120588	-53 780205
20	12 205545	5 294968	-5 455657	-27 641942	27 650816	-53 437284
21	12 992966	4 709619	-4 854952	-27 175650	-27 183515	53 095980
22	13 772657	-4 127096	-4 258374	-26 711685	-26 718646	-52 756274
23	14 544861	-3 547393	-3 665823	-26 250020	-26 256173	-52 418145
24	15 309593	-2 970502	-3 077200	-25 790627	-25 796059	-52 081575
25	16 066944	-2 396412	-2 492414	-25 333482	-25 338270	-51 746543
26	16 817016	-1 825115	-1 911374	-24 878559	-24 882774	-51 413032
27	17 559922	-1 256598	-1 333996	-24 425832	-24 429537	-51 081022
28	18 295783	-0 690849	-0 760197	-23 975277	-23 978529	-50 750497
29	19 024731	-0 127854	-0 189900	-23 526868	23 529718	-50 421438
30	19 746902	0 432400	0 376971	-23 080582	-23 083076	-50 093828
31	20 462437	0 989931	1 940488	-22 636394	-22 638573	-49 767651
32	21 171485	1 544754	1 500719	22 194281	-22 196182	-49 442889
33	21 874193	2 096886	2 057730	-21 754219	-21 755874	-49 119526
34	22 570713	2 646344	2 611583	-21 316186	-21 317625	-48 797546
35	23 261198	3 193147	3 162340	-20 880159	-20 881407	48 476934
36	23 945799	3 737313	3 710057	-20 446116	-20 447197	-48 157674
37	24 624667	4 278862	4 254791	-20 014034	-20 014968	-47 839751
38	25 297953	4 817812	4 796593	-19 583892	-19 584698	47 523151
39	25 965804	5 354185	5 335514	-19 155670	-19 156363	-47 207858
40	26 628364	5 888000	5 871604	-18 729345	-18 729941	-46 893858
41	27 2857 5	6 419279	6 404909	-18 304897	18 305408	-46 581178
42	27 938176	6 948041	6 935473	-17 882306	17 882743	-46 269683
43	28 585701	7 474309	7 463340	-17 461553	-17 4619 6	-45 959481
44	29 228479	7 998103	7 988551	-17 042617	17 042934	-45 650517
45	29 866638	8 519445	8 511146	16 625479	-16 625748	-45 342779
46	30 500297	9 038357	9 031163	-16 210121	-16 210349	-45 036253
47	31 129574	9 554860	9 548639	-15 796523	-15 796715	-44 730928
48	31 754582	10 068975	10 063610	-15 384667	-15 384829	-44 426791
49	32 375 29	10 580725	10 576 09	-14 974535	-14 974671	-44 123830
50	32 992217	11 090131	11 086171	-14 566110	-14 566224	-43 822032

$11_{2\ 9}$ 11_{-7}	$11_{2\ 10}$ $11_{\ 8}$	$11_{1\ 10}$ $11_{\ 9}$	$11_{1\ 11}$ $11_{\ 1}$	$11_{0\ 1}$ $11_{\ 1}$	$12_{2\ 0}$ 12_{12}
-60 636950	-87 004756	87 004844	116 49 ?1	-1.6 ? u11	9 ?76?P6
-60 258421	-86 772772	-86 772847	-116 41?.83	- .C 41?294	139 1?26?C
-59.882028	-86 542009	-86 ?4207	-116 ?33959	-116.33?9?0	139 ?49?65
-?9 5077?9	-86 3124 3	86 ?12511	-116 256032	-.16 2?6032	139 336387
-59 135519	-86 084066	86 084136	-116 178495	-116 178496	139 423975
-58.765336	-85 856890	-85 856933	-116 101344	116 10?345	139 512034
-58 397158	-85 630848	-85 630886	-116 024573	116 0 5 4	139 600573
-58 030956	-85 405944	-85 405977	-115 948177	11? 91 177	139 689599
-57 666699	-85 182163	-85 182192	-115 87?150	115 872150	139 779?20
-57 304359	-84 959488	84,959513	-115 796487	115 79? 487	139 869.44
-56 943907	-84 737904	84 737926	-115 72?183	-115 721183	139 959680
-56 585316	-84 517396	-84 517415	-115 646233	115 6?6?34	140 050736
-56 228559	-84 297950	-84 297967	-115 571637	-115 5716?4	140 142322
-55 873611	-84 079552	-84 079566	-115 497378	115 4973 8	140 234445
-55 520446	-83 862186	-83 862198	-115 423463	-115 4234?3	140 327115
-55 169040	-83 645841	-83 645851	-115 349884	-115 349881	140 420343
-54 819368	-83 430501	83 430510	-115 276636	-115 2766?6	140 514137
-54 471407	-83 216155	-83 216163	115 203715	-115 203?15	140 608509
-54 125135	-83 002789	-83 002796	-115 131117	-115 131117	14? 703468
-53.780528	82 790392	-82 790397	- 15 058837	-115 058837	140 799025
-53 437565	-82 578950	-82 578954	-11? ?86873	-114 98?87?	1?0 895192
-53 096225	-82 368451	-82 368455	14 91?2 9	-114 915219	0 991980
-52 756487	-82 158885	-82 158888	-114 843873	114 8438 ?	141 ? 9401
-52 418330	-81 950239	-81 950242	-1?4 772829	-?14 772829	141 187466
-52 081735	-81 742502	-81 ?42505	1?4 702085	?14 70?085	141 28?190
-51 746682	-81 535663	-81 53?066	-? 4 631637	-114 631637	141 385585
-51 413?51	-81 329712	-81 329714	-114 561482	-114 561482	141 485663
-51 081126	-81 124667	81 124639	-114 491615	-?14 4? 615	141 586440
50 750586	-80 920? 9	-80 920430	-114 422033	-114 422033	?41 687?20
-50 421515	-80 717077	-80 ?1 078	-114 352734	-114 352734	141 790148
-50 093894	-80 514571	-80 514572	-114 283711	-114 283714	141 8931 9
-49 767707	-80 312901	-80 312902	-114 214969	-114 214969	141 996829
-49 442937	-80 1120 8	-80 112058	114 146497	114 146497	142 101326
-49 119567	-79 9120 2	-79 912033	-114 078?9?	-?14 078294	?42 2066 5
48 797581	-79 712814	-?9 712815	-114 010357	-114 010357	142 312716
-48 476?64	-79 ?14?95	-79 514396	-113 942684	-113 942684	142 419646
-48 157699	-?9 316767	-79 316767	-113 875271	-113 875271	142 527426
-47 839773	-79 1?9919	79 ?19919	-113 808116	-113 808116	142 6?6074
-47 523169	-78 923845	?8 923845	-113 741215	-113 741215	14? 745613
-47 207873	-78 728534	78 728534	-113 674567	-113 6?4567	142 8?6064
-46 893871	-78 533980	-78 533980	-113 608167	-113 608167	142 967450
-46 ?81?49	-78 340173	78 340174	-113 542015	-113 542015	143 079794
-46 269692	-78 ?47107	-78 147107	-113 476106	-113 476106	143 193120
-45 959488	-77 954773	-77 954?73	-113 410438	-113 410438	143 30?45?
-45 650523	-77 763163	-77 ?63163	-1?3 345010	-113 345010	143 422827
45 342784	-77 572269	-77 572270	-113 279818	-113 279818	?43 ?39262
-45 0 6?58	-77 382086	-77 382086	-113 214860	-113 ?14860	143 ? ?790
-44 730932	-77 192604	-77 ?92604	-113 150?3?	-113 ?50133	143 775443
-44 4?6794	-77 003817	77 003817	-113 085636	-1?3 085636	143 895252
-44 123832	-?6 815?19	-76 815719	-113 021365	-113 021365	144 016 52
-43 822034	-76 628301	-76 628301	-112 957319	-112 ?57319	144 138478

$J_{K_{-1}K_1}$ / J_τ / K	$11_{5,6}$ / 11_{-1}	$11_{5,7}$ / 11_{-2}	$11_{4,7}$ / 11_{-3}	$11_{4,8}$ / 11_{-4}	$11_{3,8}$ / 11_{-5}
.50	32.992217	11.090131	11.086171	-14.566110	-14.566224
.51	33.605046	11.597215	11.593827	-14.159373	-14.159469
.52	34.214011	12.101997	12.099108	-13.754309	-13.754 88
.53	34.819201	12.604500	12.602043	-13.350899	-13.350964
.54	35.420703	13.104745	13.102662	-12.949127	-12.949181
.55	36.018599	13.602753	13.600993	-12.548977	-12.549022
.56	36.612966	14.098544	14.097063	-12.150433	-12.150470
.57	37.203881	14.592141	14.590899	-11.753479	-11.753509
.58	37.791413	15.083563	15.082525	-11.358100	-11.358124
.59	38.375629	15.572831	15.571967	-10.964279	-10.964299
.60	38.956595	16.059966	16.059250	-10.572002	-10.572018
.61	39.534370	16.544987	16.544396	-10.181255	-10.181267
.62	40.109013	17.027914	17.027429	-9.792022	-9.792032
.63	40.680579	17.508768	17.508371	-9.404290	-9.404297
.64	41.249121	17.987567	17.987244	-9.018043	-9.018049
.65	41.814687	18.464330	18.464069	-8.633269	-8.633274
.66	42.377327	18.939077	18.938867	-8.249954	-8.249957
.67	42.937084	19.411826	19.411659	-7.868083	-7.868086
.68	43.494002	19.882597	19.882463	-7.487645	-7.487647
.69	44.048122	20.351406	20.351301	-7.108625	-7.108627
.70	44.599484	20.818272	20.818190	-6.731012	-6.731013
.71	45.148123	21.283213	21.283149	-6.354791	-6.354792
.72	45.694077	21.746246	21.746196	-5.979952	-5.979953
.73	46.237380	22.207388	22.207350	-5.606482	-5.606482
.74	46.778063	22.666657	22.666628	-5.234368	-5.234368
.75	47.316159	23.124069	23.124047	-4.863599	-4.863599
.76	47.851698	23.579640	23.579624	-4.494163	-4.494163
.77	48.384708	24.033387	24.033376	-4.126048	-4.126043
.78	48.915217	24.485326	24.485318	-3.759244	-3.759244
.79	49.443252	24.935473	24.935467	-3.393738	-3.393738
.80	49.968838	25.383842	25.383838	-3.029521	-3.029521
.81	50.492002	25.830450	25.830447	-2.666581	-2.666581
.82	51.012766	26.275312	26.275310	-2.304907	-2.304907
.83	51.531154	26.718441	26.718440	-1.944489	-1.944489
.84	52.047189	27.159853	27.159853	-1.585316	-1.585316
.85	52.560893	27.599563	27.599562	-1.227379	-1.227379
.86	53.072287	28.037584	28.037583	-0.870667	-0.870667
.87	53.581391	28.473930	28.473929	-0.515170	-0.515170
.88	54.088226	28.908614	28.908614	-0.160878	-0.160878
.89	54.592811	29.341652	29.341652	0.192217	0.192217
.90	55.095167	29.773055	29.773055	0.544127	0.544127
.91	55.595311	30.202837	30.202837	0.894861	0.894861
.92	56.093261	30.631011	30.631011	1.244426	1.244426
.93	56.589037	31.057590	31.057590	1.592834	1.592834
.94	57.082655	31.482586	31.482586	1.940092	1.940092
.95	57.574133	31.906011	31.906011	2.286210	2.286210
.96	58.063487	32.327878	32.327878	2.631197	2.631197
.97	58.550735	32.748198	32.748198	2.975061	2.975061
.98	59.035892	33.166984	33.166984	3.317810	3.317810
.99	59.518975	33.584248	33.584248	3.659453	3.659453
1.00	60.000000	34.000000	34.000000	4.000000	4.000000

$11_{3,9}$ 11_{-6}	$11_{2,9}$ 11_{-7}	$11_{2,10}$ 11_{-8}	$11_{1,10}$ 11_{-9}	$11_{1,11}$ 11_{-10}	$11_{0,11}$ 11_{-11}	$12_{12,0}$ 12_{12}
-43.822032	-43.822034	-76.628301	-76.628301	-112.957319	-112.957319	144.138478
-43.521386	-43.521388	-76.441557	-76.441557	-112.893495	-112.893495	144.261968
-43.221881	-43.221882	-76.255481	-76.255481	-112.829892	-112.829892	144.386762
-42.923504	-42.923505	-76.070065	-76.070065	-112.766506	-112.766506	144.512901
-42.626246	-42.626246	-75.885304	-75.885304	-112.703336	-112.703336	144.640429
-42.330094	-42.330095	-75.701190	-75.701190	-112.640380	-112.640380	144.769394
-42.035038	-42.035039	-75.517718	-75.517718	-112.577635	-112.577635	144.899844
-41.741068	-41.741069	-75.334882	-75.334882	-112.515101	-112.515101	145.031831
-41.448173	-41.448173	-75.152675	-75.152675	-112.452773	-112.452773	145.165412
-41.156342	-41.156343	-74.971092	-74.971092	-112.390652	-112.390652	145.300645
-40.865566	-40.865566	-74.790126	-74.790126	-112.328734	-112.328734	145.437594
-40.575835	-40.575835	-74.609771	-74.609771	-112.267018	-112.267018	145.576325
-40.287138	-40.287138	-74.430023	-74.430023	-112.205501	-112.205501	145.716910
-39.999467	-39.999467	-74.250875	-74.250875	-112.144183	-112.144183	145.859428
-39.712811	-39.712811	-74.072322	-74.072322	-112.083061	-112.083061	146.003959
-39.427161	-39.427161	-73.894359	-73.894359	-112.022134	-112.022134	146.150594
-39.142508	-39.142508	-73.716979	-73.716979	-111.961399	-111.961399	146.299429
-38.858844	-38.858844	-73.540178	-73.540178	-111.900855	-111.900855	146.450568
-38.576158	-38.576158	-73.363951	-73.363951	-111.840501	-111.840501	146.604124
-38.294443	-38.294443	-73.188292	-73.188292	-111.780334	-111.780334	146.760220
-38.013689	-38.013689	-73.013197	-73.013197	-111.720352	-111.720352	146.918991
-37.733888	-37.733888	-72.838660	-72.838660	-111.660556	-111.660556	147.080584
-37.455032	-37.455032	-72.664676	-72.664676	-111.600941	-111.600941	147.245160
-37.177112	-37.177112	-72.491242	-72.491242	-111.541508	-111.541508	147.412900
-36.900121	-36.900121	-72.318351	-72.318351	-111.482254	-111.482254	147.584002
-36.624050	-36.624050	-72.145999	-72.145999	-111.423178	-111.423178	147.758687
-36.348891	-36.348891	-71.974182	-71.974182	-111.364279	-111.364279	147.937202
-36.074636	-36.074636	-71.802895	-71.802895	-111.305554	-111.305554	148.119826
-35.801278	-35.801278	-71.632134	-71.632134	-111.247003	-111.247003	148.306875
-35.528810	-35.528810	-71.461894	-71.461894	-111.188624	-111.188624	148.498707
-35.257223	-35.257223	-71.292170	-71.292170	-111.130415	-111.130415	148.695733
-34.986510	-34.986510	-71.122959	-71.122959	-111.072376	-111.072376	148.898425
-34.716665	-34.716665	-70.954256	-70.954256	-111.014504	-111.014504	149.107333
-34.447679	-34.447679	-70.786058	-70.786058	-110.956798	-110.956798	149.323096
-34.179546	-34.179546	-70.618359	-70.618359	-110.899258	-110.899258	149.546470
-33.912259	-33.912259	-70.451156	-70.451156	-110.841881	-110.841881	149.778347
-33.645811	-33.645811	-70.284445	-70.284445	-110.784666	-110.784666	150.019796
-33.380196	-33.380196	-70.118221	-70.118221	-110.727613	-110.727613	150.272102
-33.115406	-33.115406	-69.952482	-69.952482	-110.670719	-110.670719	150.536824
-32.851434	-32.851434	-69.787222	-69.787222	-110.613983	-110.613983	150.815862
-32.588276	-32.588276	-69.622439	-69.622439	-110.557405	-110.557405	151.111552
-32.325923	-32.325923	-69.458129	-69.458129	-110.500982	-110.500982	151.426769
-32.064370	-32.064370	-69.294287	-69.294287	-110.444714	-110.444714	151.765056
-31.803610	-31.803610	-69.130910	-69.130910	-110.388600	-110.388600	152.130768
-31.543637	-31.543637	-68.967995	-68.967995	-110.332638	-110.332638	152.529198
-31.284446	-31.284446	-68.805538	-68.805538	-110.276827	-110.276827	152.966658
-31.026030	-31.026030	-68.643535	-68.643535	-110.221166	-110.221166	153.450411
-30.768383	-30.768383	-68.481983	-68.481983	-110.165654	-110.165654	153.988376
-30.511500	-30.511500	-68.320879	-68.320879	-110.110290	-110.110290	154.588456
-30.255374	-30.255374	-68.160219	-68.160219	-110.055072	-110.055072	155.257475
-30.000000	-30.000000	-68.000000	-68.000000	-110.000000	-110.000000	156.000000

ПРИЛОЖЕНИЕ IV

J_K , K / J_r / r	$12_{12\ 1}$ / 12_{11}	$12_{11\ 1}$ / 12_{10}	$12_{10\ 2}$ / 12_{9}	$12_{0\ 2}$ / 12_{8}	$12_{10\ 3}$ / 12_{7}
00	139 076386	106 757543	106 757524	77 540834	77 539946
01	139 102690	107 011943	107 011901	77 956153	77 955139
02	139 249265	107 267601	107 267561	78 373825	78 372649
03	139 396387	107 524807	107 524778	78 791800	78 792572
04	139 423974	107 783355	107 783321	79 209385	79 214885
05	139 512033	108 043325	108 043296	79 628432	79 639647
06	139 600502	108 304772	108 304726	80 048833	80 066894
07	139 689508	108 567088	108 567055	80 499870	80 496668
08	139 779119	108 832107	108 832047	80 952008	80 929009
09	139 869144	109 098006	109 097986	81 366793	81 363959
10	139 959674	109 365558	109 365479	81 804772	81 801560
11	140 050735	109 634641	109 634550	82 244549	82 241857
12	140 142320	109 905332	109 905227	82 689010	82 684893
13	140 234444	110 176958	110 177537	83 135373	83 130715
14	140 327114	110 451649	110 451509	83 584655	83 579371
15	140 420341	110 727333	110 727173	84 036855	84 030908
16	140 514135	111 004741	111 004550	84 492089	84 486375
17	140 608506	111 283955	111 283695	84 950400	84 947824
18	140 703465	111 564857	111 564616	85 411850	85 409307
19	140 799022	111 847631	111 847354	85 876504	85 866675
20	140 895188	112 132260	112 131944	86 344430	86 335985
21	140 991975	112 418782	112 418419	86 815611	86 809191
22	141 089395	112 707201	112 706816	87 290389	87 276651
23	141 187460	112 997647	112 997172	87 768573	87 753122
24	141 286183	113 290069	113 289526	88 250332	88 232965
25	141 385576	113 584539	113 583957	88 735752	88 716240
26	141 485654	113 881095	113 880387	89 224921	89 203011
27	141 586429	114 179786	114 179476	89 717931	89 693339
28	141 687918	114 480654	114 480130	90 214880	90 187291
29	141 790133	114 783146	114 782892	90 716869	90 684934
30	141 893092	115 089113	115 087910	91 221007	91 186333
31	141 996809	115 396804	115 395543	91 730405	91 691660
32	142 101303	115 706873	115 705309	92 244983	92 201683
33	142 206588	116 019373	116 017591	92 762066	92 713775
34	142 312685	116 334363	116 332332	93 285985	93 230909
35	142 419610	116 651901	116 649587	93 811008	93 752157
36	142 527384	116 972050	116 969414	94 345702	94 276506
37	142 636027	117 294874	117 291873	94 883403	94 807302
.38	142 745558	117 620442	117 617125	95 426351	95 341351
39	142 856000	117 948824	117 944934	95 974 0	95 879821
40	142 967375	118 279093	118 275665	96 526697	96 422791
41	143 079709	118 613438	118 609291	97 088490	96 970340
42	143 193021	118 951611	118 945879	97 654278	97 522548
43	143 307341	119 292026	119 286506	98 226363	98 079495
.44	143 422694	119 635663	119 628247	98 803899	98 641261
.45	143 539107	119 982518	119 974103	99 386072	99 208976
46	143 656611	120 332991	120 323397	99 973232	99 781570
47	143 775236	120 686895	120 675475	100 565818	100 356713
.48	143 895012	121 044413	121 032607	101 163914	100 938113
49	144 015974	[illegible]	121 391587	101 768901	101 525168
50	144 138156	121 [illegible]	121 754912	102 427209	102 117514

$12_{3\ 3}$ / 12_6	$12_{9\ 4}$ / 12_5	$12_{8\ 4}$ / 12_4	$12_{5\ 5}$ / 12_3	$12_{7\ 5}$ / 12_2	$12_{7\ 6}$ / 12_1	$12_{6\ 6}$ / 12_0
51 762056	51 539141	29 209203	28 869165	11 839818	9 128833	0 000000
52 136039	52 110339	29 961315	29 58 693	12 8 8531	10 009771	1 141872
52 713673	52 684876	30 720012	30 309919	13 846763	10 832409	2 283284
53 29?0 5	53 262796	31 48 49	31 0358 9	14 864079	11 656640	3 423775
53 080205	53 844141	32 257965	31 765445	15 890416	12 482356	4 562884
54 469264	54 428956	33 037650	32 498725	16 925584	13 309443	5 700153
55 062299	5 017284	33 824 0	33 235664	17 969365	14 137790	6 835121
55 659401	55 609169	34 619345	33 976244	19 021515	14 967280	7 96735
56 260064	6 6 6	35 ?219 1	34 7 0444	20 081765	15 797745	9 096355
56 866189	56 803 09	36 232530	35 468239	21 149824	16 629217	10 221714
57 476078	57 06410	37 0514 4	36 2?9601	22 22?377	17 461?25	11 342973
58 0 044	58 013166	37 8 88 4	36 974 98	23 ?03090	18 294297	12 459594
58 709396	58 623497	38 14920	37 73?893	24 397609	19 127710	13 571443
59 333059	59 237649	39 5 99 3	38 49474?	25 493?64	19 96 ?39	14 677798
59 961?59	59 ? 5563	40 414186	39 2600 4	26 5?3?09	20 795661	15 778342
60 59?029	60 477582	41 277746	40 028649	27 703?27	21 629948	16 872673
61 ?33608	61 103407	42 1 03?0	40 800600	28 ?16 10	22 464275	17 960400
61 8 7 45	61 733?99	43 033 7	41 575809	27 933808	23 298515	19 041149
62 526593	62 3671 7	43 6392	42 ? 4217	31 055?81	24 132541	20 114560
63 18 515	63 00 120	44 029141	43 1?5?60	3? 18 834	24 96?2?6	21 180296
63 842083	63 647164	15 7420 4	43 9?0369	33 ?113?	25 799443	22 238038
64 508575	64 ?33347	46 ?65234	44 70 971	34 4438?8	26 63?067	23 287491
65 181180	64 94 ?02	47 598?64	45 4 8489	35 578899	27 4?3970	24 328387
65 8?0096	65 59?261	48 ?42699	46 91842	36 71?011	28 295028	25 360481
66 4553	6 257756	49 497064	47 067944	37 854715	29 125117	26 383?5?
67 23?099	66 9201 5	50 461857	47 886706	38 994522	29 954113	27 397?36
67 936829	67 587465	51 437043	48 688 ?4	40 1?4910	30 781894	28 401?36
68 643158	68 25?129	5 4225??	49 491829	41 2?5470	31 608340	29 396996
69 3?6932	68 935 28	53 418?87	50 297993	42 415610	32 433331	30 382463
70 0 340	69 6 54 1	54 424110	51 106410	43 554853	33 256750	31 358295
70 07849	70 309203	55 439854	51 9 6979	44 692?84	34 078482	32 324462
71 545532	70 989306	56 465318	52 ?29584	45 828590	34 898415	33 280961
72 291740	71 682798	57 500266	53 544105	46 962048	35 716436	34 227822
73 046763	72 380684	58 544433	54 3?0423	48 092539	36 532439	35 165097
73 810?96	73 08?965	59 597521	55 1784 1	49 219536	37 346317	36 092868
74 584442	73 789637	60 659?03	55 99?941	50 342516	38 1579?7	37 011236
75 367?03	74 500?92	61 729126	56 8 8880	51 460956	38 967290	37 920328
76 150985	75 ?16119	62 806?07	57 641091	52 574333	39 774189	38 8?0284
76 964593	75 935897	63 892113	58 4 4414	53 682132	40 578571	39 711266
77 778524	76 660?10	64 984 03	59 288786	54 783?43	41 380345	40 593446
78 60 972	77 388425	66 083237	60 113983	55 978965	42 179426	41 467010
79 440319	78 ?1111	67 ?8174	60 939881	56 967011	42 975729	42 332153
80 288133	78 8 8028	68 ?9?7 4	61 766334	58 047509	43 769177	43 189076
81 47664	79 529913?	69 414?79	62 593189	59 120006	44 559693	44 037987
82 ?1?13?	80 3443 ?	70 ?94613	63 420293	60 184069	45 347206	44 879095
82 912754	8 ?3?92	71 65?836	64 247490	61 239296	46 1?1649	45 712612
83 798690	81 ?47027	72 7865 8	65 0746 5	62 285309	46 912958	46 538751
84 707079	82 6 4308	73 91 ?97	65 901537	63 ?21766	47 691074	47 357719
85 628020	8? ?65457	75 050273	66 7 8068	64 348361	48 465940	48 169726
86 561 71	84 130390	7? 184902	67 5540?7	65 364827	49 237507	48 974974
87 507743	84 899017	77 320742	68 379344	6? 370936	50 005726	49 773662

$J_{K-1}\,K_1$ J_τ K	$12_{12,1}$ 12_{11}	$12_{11,1}$ 12_{10}	$12_{11,2}$ 12_9	$12_{10,2}$ 12_8	$12_{10,3}$ 12_7	$12_{9,3}$ 12_6
.50	144.138156	121.770854	121.754812	102.427229	102.117514	87.507743
.51	144.261594	122.140023	122.121781	103.059110	102.715225	88.466501
.52	144.386328	122.513343	122.492601	103.699987	103.318376	89.437759
.53	144.512398	122.890966	122.867379	104.350266	103.927035	90.421383
.54	144.639846	123.273052	123.246231	105.010372	104.541270	91.417184
.55	144.768716	123.659773	123.629272	105.680754	105.161146	92.424922
.56	144.899057	124.051314	124.016626	106.361880	105.786723	93.444304
.57	145.030917	124.447871	124.408421	107.054239	106.418058	94.474988
.58	145.164350	124.849660	124.804788	107.758335	107.055202	95.516582
.59	145.299410	125.256907	125.205864	108.474689	107.698203	96.568646
.60	145.436156	125.669861	125.611794	109.203833	108.347101	97.630691
.61	145.574651	126.088790	126.022725	109.946306	109.001931	98.702188
.62	145.714960	126.513984	126.438810	110.702648	109.662720	99.782561
.63	145.857154	126.945758	126.860209	111.473394	110.329490	100.871195
.64	146.001307	127.384454	127.287087	112.259067	111.002251	101.967434
.65	146.147497	127.830447	127.719616	113.060168	111.681006	103.070582
.66	146.295810	128.284144	128.157972	113.877167	112.365750	104.179904
.67	146.446335	128.745991	128.602338	114.710492	113.056464	105.294624
.68	146.599169	129.216476	129.052902	115.560521	113.753121	106.413925
.69	146.754413	129.696134	129.509859	116.427565	114.455680	107.536945
.70	146.912179	130.185551	129.973408	117.311866	115.164089	108.662779
.71	147.072583	130.685371	130.443755	118.213577	115.878281	109.790468
.72	147.235753	131.196298	130.921111	119.132764	116.598175	110.919004
.73	147.401825	131.719105	131.405691	120.069388	117.323673	112.047320
.74	147.570944	132.254638	131.897715	121.023308	118.054663	113.174286
.75	147.743270	132.803821	132.397406	121.994270	118.791014	114.298709
.76	147.918973	133.367658	132.904991	122.981911	119.532575	115.419325
.77	148.098236	133.947237	133.420701	123.985755	120.279177	116.534800
.78	148.281260	134.543730	133.944766	125.005212	121.030629	117.643731
.79	148.468261	135.158385	134.477420	126.039582	121.786717	118.744647
.80	148.659473	135.792525	135.018894	127.088055	122.547202	119.836018
.81	148.855152	136.447530	135.569420	128.149710	123.311818	120.916270
.82	149.055575	137.124814	136.129227	129.223511	124.080275	121.983804
.83	149.261043	137.825803	136.698539	130.308304	124.852243	123.037025
.84	149.471887	138.551893	137.277577	131.402802	125.627382	124.074375
.85	149.688466	139.304411	137.866553	132.505574	126.405287	125.094377
.86	149.911171	140.084562	138.465673	133.615013	127.185536	126.095688
.87	150.140133	140.893380	139.075130	134.729304	127.967660	127.077142
.88	150.376718	141.731673	139.695109	135.846375	128.751148	128.037808
.89	150.620538	142.599987	140.325779	136.963828	129.535442	128.977031
.90	150.872452	143.498562	140.967297	138.078862	130.319932	129.894462
.91	151.133070	144.427323	141.619800	139.188161	131.103956	130.790078
.92	151.403056	145.385877	142.283411	140.287771	131.886795	131.664181
.93	151.683132	146.373530	142.958232	141.372963	132.667671	132.517377
.94	151.974082	147.389323	143 644344	142.438101	133.445739	133.350546
.95	152.276754	148.432076	144.341809	143.476570	134.220095	134.164792
.96	152.592058	149.500439	145.050666	144.480832	134.989766	134.961391
.97	152.920971	150.592948	145.770931	145.442736	135.753715	135.741740
.98	153.264530	151.708074	146.502598	146.354182	136.510847	136.507303
.99	153.623826	152.844268	147.245638	147.208164	137.260007	137.259565
1.00	154.000000	154.000000	148.000000	148.000000	138.000000	138.000000

$12_{9,4}$ / 12_5	$12_{8,4}$ / 12_4	$12_{8,5}$ / 12_3	$12_{7,5}$ / 12_2	$12_{7,6}$ / 12_1	$12_{6,6}$ / 12_0
84.899017	77.320742	68.379344	66.370936	50.005726	49.773662
85.671238	78.456978	69.203767	67.366506	50.770555	50.565983
86.446949	79.593016	70.027165	68.351397	51.531953	51.352125
87.226036	80.728188	70.849377	69.325515	52.289886	52.132269
88.008378	81.861809	71.670244	70.288810	53.044323	52.906588
88.793847	82.993176	72.489605	71.241276	53.795236	53.675249
89.582306	84.121575	73.307304	72.182949	54.542601	54.438413
90.373611	85.246273	74.123184	73.113904	55.286398	55.196232
91.167609	86.366527	74.937092	74.034255	56.026610	55.948852
91.964141	87.481582	75.748875	74.944146	56.763225	56.696411
92.763037	88.590676	76.558386	75.843755	57.496233	57.439039
93.564123	89.693043	77.365478	76.733284	58.225627	58.176863
94.367213	90.787918	78.170010	77.612957	58.951403	58.910000
95.172114	91.874543	78.971844	78.483017	59.673561	59.638559
95.978628	92.952174	79.770846	79.343722	60.392103	60.362648
96.786544	94.020089	80.566887	80.195338	61.107033	61.082366
97.595647	95.077595	81.359843	81.038141	61.818360	61.797807
98.405714	96.124039	82.149595	81.872408	62.526091	62.509058
99.216513	97.158817	82.936029	82.698418	63.230240	63.216203
100.027805	98.181383	83.719039	83.516447	63.930819	63.919322
100.839345	99.191260	84.498522	84.326769	64.627843	64.618486
101.650881	100.188044	85.274383	85.129649	65.321331	65.313767
102.462156	101.171416	86.046535	85.925346	66.011300	66.005230
103.272903	102.141141	86.814894	86.714109	66.697770	66.692938
104.082856	103.097078	87.579385	87.496176	67.380763	67.376947
104.891738	104.039174	88.339941	88.271775	68.060301	68.057315
105.699274	104.967466	89.096498	89.041122	68.736407	68.734093
106.505182	105.882075	89.849003	89.804423	69.409104	69.407330
107.309178	106.783202	90.597407	90.561868	70.078419	70.077074
108.110980	107.671117	91.341669	91.313638	70.744375	70.743369
108.910304	108.546152	92.081754	92.059902	71.407000	71.406256
109.706865	109.408690	92.817634	92.800816	72.066318	72.065777
110.500385	110.259154	93.549286	93.536524	72.722356	72.721970
111.290586	111.097996	94.276695	94.267162	73.375142	73.374870
112.077199	111.925690	94.999850	94.992854	74.024701	74.024514
112.859958	112.742715	95.718745	95.713712	74.671060	74.670935
113.638610	113.549555	96.433382	96.429841	75.314246	75.314164
114.412910	114.346685	97.143764	97.141336	75.954286	75.954234
115.182625	115.134566	97.849901	97.848286	76.591205	76.591173
115.947535	115.913642	98.551806	98.550768	77.225029	77.225011
116.707438	116.684331	99.249495	99.248856	77.855786	77.855775
117.462148	117.447024	99.942990	99.942615	78.483499	78.483494
118.211494	118.202081	100.632312	100.632106	79.108195	79.108192
118.955331	118.949833	101.317486	101.317381	79.729897	79.729896
119.693528	119.690573	101.998540	101.998492	80.348631	80.348630
120.425982	120.424564	102.675503	102.675484	80.964420	80.964419
121.152609	121.152031	103.348403	103.348397	81.577287	81.577287
121.873349	121.873167	104.017272	104.017271	82.187257	82.187257
122.588165	122.588130	104.682141	104.682141	82.794350	82.794350
123.297046	123.297043	105.343040	105.343040	83.398591	83.398591
124.000000	124.000000	106.000000	106.000000	84.000000	84.000000

$J_{K_{-1}K_1}$ / J_τ / K	$12_{6,7}$ / 12_{-1}	$12_{5,7}$ / 12_{-2}	$12_{5,8}$ / 12_{-3}	$12_{4,8}$ / 12_{-4}	$12_{4,9}$ / 12_{-5}	$12_{3,9}$ / 12_{-6}
.00	-9.188833	-11.839818	-28.869165	-29.209203	-51.539141	-51.562056
.01	-8.369700	-10.850429	-28.154340	-28.463490	-50.971238	-50.991654
.02	-7.552474	-9.870542	-27.443216	-27.723992	-50.406589	-50.424761
.03	-6.737254	-8.900205	-26.735792	-26.990530	-49.845152	-49.861312
.04	-5.924137	-7.939440	-26.032061	-26.262933	-49.286884	-49.301241
.05	-5.113216	-6.988241	-25.332017	-25.541037	-48.731744	-48.744488
.06	-4.304582	-6.046579	-24.635650	-24.824685	-48.179692	-48.190993
.07	-3.498322	-5.114397	-23.942947	-24.113726	-47.630687	-47.640699
.08	-2.694521	-4.191619	-23.253896	-23.408014	-47.084690	-47.093550
.09	-1.893259	-3.278148	-22.568481	-22.707411	-46.541662	-46.549495
.10	-1.094615	-2.373866	-21.886685	-22.011785	-46.001563	-46.008481
.11	-0.298663	-1.478640	-21.208488	-21.321010	-45.464356	-45.470459
.12	0.494526	-0.592323	-20.533870	-20.634964	-44.930003	-44.935381
.13	1.284885	0.285244	-19.862811	-19.953532	-44.398467	-44.403201
.14	2.072349	1.154236	-19.195286	-19.276605	-43.869712	-43.873875
.15	2.856858	2.014831	-18.531271	-18.604076	-43.343702	-43.347358
.16	3.638355	2.867214	-17.870743	-17.935846	-42.820403	-42.823610
.17	4.416787	3.711579	-17.213673	-17.271819	-42.299779	-42.302588
.18	5.192103	4.548119	-16.560037	-16.611904	-41.781796	-41.784254
.19	5.964256	5.377032	-15.909805	-15.956012	-41.266421	-41.268569
.20	6.733204	6.198515	-15.262950	-15.304062	-40.753621	-40.755496
.21	7.498907	7.012765	-14.619442	-14.655973	-40.243365	-40.244999
.22	8.261329	7.819977	-13.979252	-14.011668	-39.735619	-39.737041
.23	9.020437	8.620343	-13.342351	-13.371076	-39.230354	-39.231590
.24	9.776201	9.414053	-12.708708	-12.734127	-38.727538	-38.728611
.25	10.528596	10.201291	-12.078292	-12.100753	-38.227142	-38.228072
.26	11.277598	10.982237	-11.451072	-11.470890	-37.729136	-37.729940
.27	12.023187	11.757066	-10.827018	-10.844478	-37.233492	-37.234186
.28	12.765347	12.525949	-10.206099	-10.221457	-36.740180	-36.740779
.29	13.504062	13.289049	-9.588283	-9.601772	-36.249173	-36.249689
.30	14.239322	14.046521	-8.973540	-8.985367	-35.760444	-35.760887
.31	14.971119	14.798526	-8.361837	-8.372190	-35.273966	-35.274346
.32	15.699447	15.545203	-7.753144	-7.762191	-34.789712	-34.790037
.33	16.424302	16.286692	-7.147431	-7.155323	-34.307656	-34.307935
.34	17.145684	17.023130	-6.544665	-6.551537	-33.827774	-33.828012
.35	17.863593	17.754645	-5.944817	-5.950790	-33.350040	-33.350243
.36	18.578035	18.481359	-5.347856	-5.353037	-32.874430	-32.874602
.37	19.289014	19.203389	-4.753751	-4.758236	-32.400920	-32.401066
.38	19.996538	19.920847	-4.162473	-4.166348	-31.929486	-31.929609
.39	20.700618	20.633840	-3.573991	-3.577333	-31.460105	-31.460209
.40	21.401263	21.342469	-2.988277	-2.991152	-30.992754	-30.992842
.41	22.098488	22.046831	-2.405301	-2.407769	-30.527412	-30.527485
.42	22.792308	22.747019	-1.825035	-1.827148	-30.064055	-30.064116
.43	23.482737	23.443119	-1.247449	-1.249254	-29.602663	-29.602714
.44	24.169793	24.135215	-0.672515	-0.674054	-29.143214	-29.143257
.45	24.853496	24.823387	-0.100206	-0.101515	-28.685688	-28.685724
.46	25.533864	25.507711	0.469504	0.468395	-28.230064	-28.230094
.47	26.210919	26.188259	1.036646	1.035708	-27.776323	-27.776347
.48	26.884682	26.866099	1.601245	1.600454	-27.324444	-27.324464
.49	27.555175	27.538297	2.163326	2.162672	-26.874408	-26.874424
.50	28.222421	28.207915	2.722917	2.722360	-26.426196	-26.426210

$12_{3,10}$ 12_{-7}	$12_{2,10}$ 12_{-8}	$12_{2,11}$ 12_{-9}	$12_{1,11}$ 12_{-10}	$12_{1,12}$ 12_{-11}	$12_{0,12}$ 12_{-12}
-77.539946	-77.540834	-106.757524	-106.757542	-139.076386	-139.076386
-77.127054	-77.127837	-106.501493	-106.504510	-138.990616	-138.990616
-76.716430	-76.717111	-106.252790	-106.252804	-138.905283	-138.905284
-76.308041	-76.308726	-106.002393	-106.002405	-138.820382	-138.820382
-75.901852	-75.902371	-105.753283	-105.753294	-138.735905	-138.735905
-75.497832	-75.498285	-105.505445	-105.505453	-138.651846	-138.651846
-75.095950	-75.096345	-105.258856	-105.258864	-138.568200	-138.568201
-74.696176	-74.696520	-105.013501	-105.013507	-138.484961	-138.484961
-74.298179	-74.298478	-104.769382	-104.769387	-138.402123	-138.402123
-73.902830	-73.903090	-104.526421	-104.526426	-138.319681	-138.319681
-73.509201	-73.509426	-104.284663	-104.284667	-138.237628	-138.237628
-73.117564	-73.117759	-104.044071	-104.044075	-138.155960	-138.155960
-72.727891	-72.728061	-103.804630	-103.804633	-138.074672	-138.074672
-72.340157	-72.340303	-103.566323	-103.566326	-137.993758	-137.993758
-71.954334	-71.954461	-103.329127	-103.329139	-137.913214	-137.913214
-71.570398	-71.570507	-103.093054	-103.093057	-137.833034	-137.833034
-71.188323	-71.188417	-102.858064	-102.858065	-137.753214	-137.753214
-70.808086	-70.808167	-102.624149	-102.624150	-137.673750	-137.673750
-70.429661	-70.429731	-102.391297	-102.391298	-137.594636	-137.594636
-70.053027	-70.053087	-102.159493	-102.159494	-137.515868	-137.515868
-69.678159	-69.678211	-101.928726	-101.928726	-137.437442	-137.437442
-69.305037	-69.305080	-101.698981	-101.698981	-137.359354	-137.359354
-68.933636	-68.933674	-101.470246	-101.470246	-137.281599	-137.281599
-68.563938	-68.563970	-101.242509	-101.242509	-137.204173	-137.204173
-68.195919	-68.195946	-101.015757	-101.015757	-137.127073	-137.127073
-67.829560	-67.829583	-100.789978	-100.789978	-137.050294	-137.050294
-67.464841	-67.464860	-100.565161	-100.565161	-136.973833	-136.973833
-67.101741	-67.101758	-100.341295	-100.341295	-136.897685	-136.897685
-66.740241	-66.740256	-100.118367	-100.118367	-136.821848	-136.821848
-66.380323	-66.380335	-99.896367	-99.896367	-136.746316	-136.746316
-66.021968	-66.021978	-99.675284	-99.675284	-136.671088	-136.671088
-65.665157	-65.665165	-99.455103	-99.455109	-136.596159	-136.596159
-65.309873	-65.309880	-99.235828	-99.235828	-136.521526	-136.521526
-64.956097	-64.956103	-99.017433	-99.017433	-136.447185	-136.447185
-64.603814	-64.603819	-98.799915	-98.799915	-136.373134	-136.373134
-64.253005	-64.253009	-98.583262	-98.583262	-136.299369	-136.299369
-63.903655	-63.903658	-98.367466	-98.367466	-136.225887	-136.225887
-63.555746	-63.555749	-98.152517	-98.152517	-136.152684	-136.152684
-63.209264	-63.209267	-97.938406	-97.938406	-136.079758	-136.079758
-62.864193	-62.864194	-97.725123	-97.725123	-136.007106	-136.007106
-62.520516	-62.520518	-97.512659	-97.512659	-135.934724	-135.934724
-62.178219	-62.178221	-97.301006	-97.301006	-135.862611	-135.862611
-61.837288	-61.837289	-97.090156	-97.090156	-135.790762	-135.790762
-61.497707	-61.497708	-96.880099	-96.880099	-135.719175	-135.719175
-61.159462	-61.159463	-96.670827	-96.670827	-135.647848	-135.647848
-60.822540	-60.822540	-96.462333	-96.462333	-135.576778	-135.576778
-60.486926	-60.486926	-96.254607	-96.254607	-135.505962	-135.505962
-60.152607	-60.152607	-96.047643	-96.047643	-135.435397	-135.435397
-59.819569	-59.819569	-95.841432	-95.841432	-135.365081	-135.365081
-59.487800	-59.487800	-95.635966	-95.635966	-135.295011	-135.295011
-59.157287	-59.157287	-95.431239	-95.431239	-135.225186	-135.225186

$J_{K_{-1}\,K_1}$ J_τ κ	$12_{6,7}$ 12_{-1}	$12_{5,7}$ 12_{-2}	$12_{5,8}$ 12_{-3}	$12_{4,8}$ 12_{-4}	$12_{4,9}$ 12_{-5}
.50	28.222421	28.207915	2.722917	2.722360	-26.426196
.51	28.886446	28.874014	3.280043	3.279578	-25.979790
.52	29.547272	29.536650	3.834729	3.834341	-25.535172
.53	30.204925	30.195878	4.387000	4.386678	-25.092322
.54	30.859430	30.851749	4.936880	4.936614	-24.651224
.55	31.510813	31.504315	5.484394	5.484175	-24.211859
.56	32.159100	32.153621	6.029566	6.029386	-23.774212
.57	32.804318	32.799715	6.572418	6.572272	-23.338265
.58	33.446492	33.442640	7.112975	7.112855	-22.904001
.59	34.085649	34.082439	7.651258	7.651161	-22.471404
.60	34.721816	34.719152	8.187290	8.187212	-22.040458
.61	35.355019	35.352818	8.721092	8.721030	-21.611148
.62	35.985285	35.983475	9.252687	9.252638	-21.183457
.63	36.612641	36.611160	9.782096	9.782057	-20.757371
.64	37.237112	37.235907	10.309340	10.309309	-20.332875
.65	37.858726	37.857750	10.834439	10.834414	-19.909953
.66	38.477509	38.476723	11.357413	11.357394	-19.488592
.67	39.093485	39.092857	11.878282	11.878268	-19.068776
.68	39.706682	39.706183	12.397067	12.397056	-18.650492
.69	40.317125	40.316730	12.913786	12.913777	-18.233727
.70	40.924839	40.924529	13.428458	13.428452	-17.818465
.71	41.529848	41.529608	13.941103	13.941098	-17.404695
.72	42.132179	42.131993	14.451737	14.451734	-16.992402
.73	42.731854	42.731713	14.960380	14.960378	-16.581573
.74	43.328899	43.328792	15.467050	15.467048	-16.172196
.75	43.923337	43.923257	15.971763	15.971761	-15.764259
.76	44.515192	44.515132	16.474537	16.474536	-15.357748
.77	45.104486	45.104442	16.975389	16.975389	-14.952651
.78	45.691243	45.691211	17.474336	17.474336	-14.548956
.79	46.275485	46.275463	17.971395	17.971394	-14.146652
.80	46.857234	46.857219	18.466580	18.466580	-13.745726
.81	47.436513	47.436502	18.959910	18.959909	-13.346167
.82	48.013342	48.013335	19.451398	19.451398	-12.947964
.83	48.587743	48.587738	19.941061	19.941061	-12.551105
.84	49.159737	49.159734	20.428914	20.428914	-12.155579
.85	49.729343	49.729341	20.914971	20.914971	-11.761375
.86	50.296583	50.296582	21.399249	21.399249	-11.368483
.87	50.861477	50.861476	21.881761	21.881761	-10.976892
.88	51.424042	51.424042	22.362521	22.362521	-10.586591
.89	51.984300	51.984300	22.841544	22.841544	-10.197570
.90	52.542269	52.542269	23.318845	23.318845	-9.809819
.91	53.097967	53.097967	23.794435	23.794435	-9.423327
.92	53.651413	53.651413	24.268330	24.268330	-9.038086
.93	54.202624	54.202624	24.740542	24.740542	-8.654084
.94	54.751619	54.751619	25.211085	25.211085	-8.271313
.95	55.298415	55.298415	25.679971	25.679971	-7.889763
.96	55.843029	55.843029	26.147214	26.147214	-7.509424
.97	56.385478	56.385478	26.612826	26.612826	-7.130287
.98	56.925778	56.925778	27.076819	27.076819	-6.752344
.99	57.463947	57.463947	27.539206	27.539206	-6.375584
1.00	58.000000	58.000000	28.000000	28.000000	-6.000000

$12_{3,9}$	$12_{3,10}$	$12_{2,10}$	$12_{2,11}$	$12_{1,11}$	$12_{1,12}$	$12_{0,12}$
12_{-6}	12_{-7}	12_{-8}	12_{-9}	12_{-10}	12_{-11}	12_{-12}
-26.426210	-59.157287	-59.157287	-95.431239	-95.431239	-135.225186	-135.225186
-25.979801	-58.828016	-58.828016	-95.227243	-95.227243	-135.155602	-135.155602
-25.535180	-58.499976	-58.499976	-95.023970	-95.023970	-135.086257	-135.086257
-25.092329	-58.173154	-58.173154	-94.821414	-94.821414	-135.017148	-135.017148
-24.651229	-57.847539	-57.847539	-94.619567	-94.619567	-134.948275	-134.948275
-24.211864	-57.523118	-57.523118	-94.418422	-94.418422	-134.879633	-134.879633
-23.774216	-57.199879	-57.199879	-94.217973	-94.217973	-134.811221	-134.811221
-23.338267	-56.877812	-56.877812	-94.018213	-94.018213	-134.743037	-134.743037
-22.904003	-56.556905	-56.556905	-93.819135	-93.819135	-134.675078	-134.675078
-22.471406	-56.237147	-56.237147	-93.620733	-93.620733	-134.607343	-134.607343
-22.040459	-55.918527	-55.918527	-93.423001	-93.423001	-134.539828	-134.539828
-21.611149	-55.601034	-55.601034	-93.225932	-93.225932	-134.472533	-134.472533
-21.183458	-55.284658	-55.284658	-93.029520	-93.029520	-134.405456	-134.405456
-20.757372	-54.969389	-54.969389	-92.833759	-92.833759	-134.338593	-134.338593
-20.332875	-54.655215	-54.655215	-92.638642	-92.638642	-134.271944	-134.271944
-19.909953	-54.342128	-54.342128	-92.444165	-92.444165	-134.205505	-134.205505
-19.488592	-54.030117	-54.030117	-92.250321	-92.250321	-134.139276	-134.139276
-19.068776	-53.719172	-53.719172	-92.057105	-92.057105	-134.073255	-134.073255
-18.650493	-53.409284	-53.409284	-91.864510	-91.864510	-134.007439	-134.007439
-18.233727	-53.100443	-53.100443	-91.672532	-91.672532	-133.941826	-133.941826
-17.818465	-52.792640	-52.792640	-91.481164	-91,481164	-133.876416	-133.876416
-17.404695	-52.485866	-52.485866	-91.290402	-91.290402	-133.811205	-133.811205
-16.992402	-52.180112	-52.180112	-91.100241	-91.100241	-133.746194	-133.746194
-16.581573	-51.875368	-51.875368	-90.910674	-90.910674	-133.681378	-133.681378
-16.172196	-51.571626	-51.571626	-90.721696	-90.721696	-133.616758	-133.616758
-15.764259	-51.268878	-51.268878	-90.533304	-90.533304	-133.552331	-133.552331
-15.357748	-50.967115	-50.967115	-90.345491	-90.345491	-133.488095	-133.488095
-14.952651	-50.666327	-50.666327	-90.158253	-90.158253	-133.424050	-133.424050
-14.548956	-50.366508	-50.366508	-89.971585	-89.971585	-133.360192	-133.360192
-14.146652	-50.067649	-50.067649	-89.785481	-89.785481	-133.296522	-133.296522
-13.745726	-49.769742	-49.769742	-89.599939	-89.599939	-133.233037	-133.233037
-13.346167	-49.472778	-49.472778	-89.414951	-89.414951	-133.169735	-133.169735
-12.947964	-49.176751	-49.176751	-89.230515	-89.230515	-133.106616	-133.106616
-12.551105	-48.881652	-48.881652	-89.046625	-89.046625	-133.043677	-133.043677
-12.155579	-48.587473	-48.587473	-88,863278	-88.863278	-132.980918	-132.980918
-11.761375	-48.294208	-48.294208	-88.680467	-88.680467	-132.918336	-132.918336
-11.368483	-48.001849	-48.001849	-88.498191	-88.498191	-132.855930	-132.855930
-10.976892	-47.710388	-47.710388	-88.316443	-88.316443	-132.793700	-132.793700
-10.586591	-47.419818	-47.419818	-88.135219	-88.135219	-132.731642	-132.731642
-10.197570	-47.130132	-47.130132	-87.954517	-87.954517	-132.669757	-132.669757
-9.809819	-46.841324	-46.841324	-87.774330	-87.774330	-132.608043	-132.608043
-9.423327	-46.553385	-46.553385	-87.594657	-87.594657	-132.546498	-132.546498
-9.038086	-46.266310	-46.266310	-87.415491	-87.415491	-132.485121	-132.485121
-8.654084	-45.980092	-45.980092	-87.236830	-87.236830	-132.423910	-132.423910
-8.271313	-45.694724	-45.694724	-87.058669	-87.058669	-132.362865	-132.362865
-7.889763	-45.410198	-45.410198	-86.881004	-86.881004	-132.301985	-132.301985
-7.509424	-45.126510	-45.126510	-86.703833	-86.703833	-132.241267	-132.241267
-7.130287	-44.843653	-44.843653	-86.527150	-86.527150	-132.180711	-132.180711
-6.752344	-44.561619	-44.561619	-86.350953	-86.350953	-132.120315	-132.120315
-6.375584	-44.280403	-44.280403	-86.175237	-86.175237	-132.060078	-132.060078
-6.000000	-44.000000	-44.000000	-86.000000	-86.000000	-132.000000	-132.000000

IVa. УРОВНИ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ЖЕСТКОГО АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА (ДЛЯ $J > 12$)[1])

Исследования в области радиоспектроскопии ограничивались до сих пор главным образом вращательными спектрами молекул типа асимметричного волчка. Анализ подобного рода спектров требует вычислительной работы, которая занимает очень много времени. Однако многие из необходимых вычислений могут быть проведены на электронной счетной машине BESK. Эта машина была испытана при решении целого ряда задач и ее пригодность для этих целей полностью подтвердилась. Особенно большую экономию времени счетная машина дает при нахождении вращательных уровней энергии, исходя из известных или предполагаемых величин вращательных постоянных.

Чтобы облегчить нахождение уровней энергии при исследовании наблюдаемых спектров, счетная машина была использована для вычисления продолжения таблиц Кинга, Хаинера и Кросса (Journ. Chem. Phys., **11**, 27 (1943), **17**, 826 (1949) вплоть до уровней со значениями $J = 40$. Ниже фотографическим способом воспроизводится результат этих вычислений. Структура таблиц точно такая же, как и в цитированных работах, т. е. каждая колонка соответствует параметру асимметрии $\varkappa = -1{,}0$, $-0{,}9$ и т. д. до 0,0. Для каждого значения J $2J+1$-уровней обозначены индексами $A_{J\tau}A_1$ [1], которые соответствуют уровням симметричного волчка $\tau = -1$ и $\tau = 1$).

Программа для вычисления уровней энергии на машине была составлена Г. Эрлингом в Вычислительном машинном бюро. При этом был использован метод непрерывных дробей, введенный Кингом. Всюду было применено представление типа 1. Процесс вычисления для корня $\lambda_{J\tau}$ обычно начинался с постоянной k; однако иногда это приводило к расходимостям, и в этом случае машина изменяла программу вычислений и начинала с постоянной $k_{J\ 1}$. Точность, достижимая с помощью данных таблиц при использовании линейной или квадратичной интерполяции, обычно недостаточна для целей радиоспектроскопии. Однако полученные величины вполне пригодны в качестве исходных для дальнейших вычислений вручную или на машине BESK. Последний метод безусловно очень удобен, если необходимо, как это обычно и бывает, вычислить ряд уровней.

Я очень признателен Вычислительному машинному бюро за предоставленную возможность выполнить вычисления для настоящих таблиц, а также д-ру Стигу Комету за его интерес к работе и полезные советы. Я хочу также выразить свою благодарность Г. Эрлингу за его умелую работу по программированию.

Отделение физики Стокгольмского университета, Стокгольм, январь 1955.

---

[1]) G. Erlandsson, Extended energy level tables for the rigid asymmetric rotor, Arkiv. for Fysik, **10**, 65 (1956).

J = 13											
0.13	-182.00000	-176.62675	-174.05264	-172.14059	-170.54123	-169.13722	-167.87108	-166.70918	-165.62972	-164.61760	-163.66183
1.13	-180.00000	-176.45315	-174.03124	-172.13718	-170.54061	-169.13710	-167.87105	-166.70917	-165.62972	-164.61760	-163.66183
1.12	-180.00000	-168.01370	-159.73225	-153.78725	-148.95244	-144.75236	-140.98191	-137.53101	-134.33116	-131.33574	-128.51113
2.12	-174.00000	-165.88121	-159.21118	-153.66822	-148.92452	-144.74566	-140.98030	-137.53062	-134.33107	-131.33572	-128.51113
2.11	-174.00000	-162.19770	-149.61538	-138.98786	-130.43517	-123.26733	-116.96351	-111.25160	-105.98416	-101.07095	-96.45076
3.11	-164.00000	-154.94857	-145.92298	-137.54037	-129.95461	-123.11921	-116.91967	-111.23910	-105.98074	-101.07067	-96.45054
3.10	-164.00000	-154.28945	-142.07023	-128.95839	-116.59016	-105.73889	-96.40933	-88.21348	-80.80521	-73.97192	-67.58808
4.10	-150.00000	-141.31362	-132.01189	-122.48585	-113.12367	-104.18710	-95.80364	-87.99803	-80.73395	-73.94996	-67.58182
4.9	-150.00000	-141.27042	-131.35706	-119.75043	-106.81982	-93.60593	-81.01402	-69.60670	-59.49031	-50.43434	-42.15984
5.9	-132.00000	-123.88257	-115.21409	-106.02715	-96.45870	-86.72523	-77.05949	-67.65782	-58.65379	-50.11378	-42.04875
5.8	-132.00000	-123.88113	-115.16588	-105.66009	-95.01995	-83.03646	-70.04085	-56.73316	-43.81238	-31.81930	-20.98868
6.8	-110.00000	-102.50714	-94.60672	-86.26611	-77.46776	-68.23437	-58.64784	-48.84666	-39.00167	-29.28432	-19.83904
6.7	-110.00000	-102.50711	-94.60472	-85.24134	-77.32005	-67.65892	-56.99471	-45.15424	-32.31884	-19.00188	-5.81546
7.7	-84.00000	-77.20457	-70.10207	-62.66487	-54.86144	-46.65997	-38.03764	-28.99565	-19.57521	-9.86592	0.00000
7.6	-84.00000	-77.20457	-70.10202	-62.66386	-54.85280	-46.61387	-37.85622	-28.42643	-18.10039	-6.67519	5.81546
8.6	-54.00000	-47.98814	-41.74037	-35.23609	-28.45111	-21.35702	-13.92120	-6.10845	2.11386	10.76557	19.83904
8.5	-54.00000	-47.98814	-41.74037	-35.23606	-28.45078	-21.35475	-13.90967	-6.06211	2.26982	11.21873	20.98868
9.5	-20.00000	-14.86424	-9.54767	-4.03480	1.69238	7.65498	13.87801	20.39119	27.22974	34.43429	42.04875
9.4	-20.00000	-14.86424	-9.54767	-4.03480	1.69238	7.65506	13.87848	20.39352	27.23940	34.46903	42.15984
10.4	18.00000	22.16389	26.46243	30.90709	35.51108	40.28980	45.26139	50.44741	55.87384	61.57235	67.58182
10.3	18.00000	22.16389	26.46243	30.90709	35.51108	40.28981	45.26140	50.44748	55.87422	61.57397	67.58808
11.3	60.00000	63.09440	66.28239	69.57189	72.97205	76.49345	80.14854	83.95205	87.92168	92.07896	96.45054
11.2	60.00000	63.09440	66.28239	69.57189	72.97205	76.49345	80.14854	83.95206	87.92169	92.07900	96.45076
12.2	106.00000	107.92623	109.90773	111.94919	114.05598	116.23434	118.49159	120.83635	123.27899	125.83207	128.51113
12.1	106.00000	107.92623	109.90773	111.94919	114.05598	116.23434	118.49159	120.83635	123.27899	125.83207	128.51113
13.1	156.00000	156.65868	157.33566	158.03248	158.75093	159.49307	160.26130	161.05849	161.88805	162.75413	163.66183
13.0	156.00000	156.65868	157.33566	158.03248	158.75093	159.49307	160.26130	161.05849	161.88805	162.75413	163.66183

J= 14											
0,14	-210.00000	-204.15070	-201.41309	-199.36339	-197.64535	-196.13621	-194.77487	-193.52536	-192.36434	-191.27559	-190.24733
1,14	-208.00000	-204.02593	-201.40059	-199.36170	-197.64509	-196.13616	-194.77486	-193.52536	-192.36434	-191.27559	-190.24733
1,13	-208.00000	-194.50688	-185.71135	-179.41414	-174.24643	-169.73913	-165.68650	-161.97460	-158.53122	-155.30678	-152.26577
2,13	-202.00000	-192.74710	-185.36961	-179.34883	-174.24327	-169.73438	-165.68592	-161.97448	-158.53120	-155.30677	-152.26577
2,12	-202.00000	-188.17345	-174.06657	-162.74395	-153.76358	-146.16584	-139.42846	-133.29790	-127.63277	-122.34271	-117.36450
3, 2	-192.00000	-181.47756	-171.13635	-161.81532	-153.50551	-146.09757	-139.41091	-133.29353	-127.63173	-122.34248	-117.36445
3,11	-192.00000	-180.49959	-165.95700	-150.98955	-137.51560	-126.16040	-116.40566	-107.74142	-99.83587	-92.50425	-85.65475
4,11	-178.00000	-167.80136	-156.88522	-145.86205	-135.24402	-125.30570	-116.12344	-107.65507	-99.81112	-92.49762	-85.65312
4,10	-178.00000	-167.72457	-155.78011	-141.66364	-126.41543	-111.51943	-97.97450	-86.03454	-75.57164	-66.04701	-57.24130
5,10	-160.00000	-150.40055	-140.09177	-129.16670	-117.89359	-106.60726	-95.61436	-85.12103	-75.22412	-66.93355	-57.20830
5,9	-160.00000	-150.39754	-139.89259	-128.41501	-115.27713	-100.57176	-85.20100	-70.17667	-56.27538	-43.81848	-32.64884
6,9	-138.00000	-129.04773	-119.56238	-109.50640	-98.93277	-87.77757	-76.37034	-64.09810	-53.59894	-42.66510	-32.21755
6,8	-138.00000	-129.04771	-119.55745	-109.44641	-98.53686	-86.50620	-73.04178	-58.27542	-42.87343	-27.66402	-13.37474
7,8	-112.00000	-103.75800	-95.11394	-86.02802	-76.46070	-66.37936	-55.78257	-44.72455	-33.33072	-21.78478	-10.25896
7,7	-112.00000	-103.75889	-95.11378	-86.02803	-76.43570	-66.24959	-55.29160	-43.28190	-29.94939	-15.34913	0.00000
8,7	-82.00000	-74.55123	-66.78653	-58.60404	-50.20471	-41.31283	-31.96466	-22.12495	-11.77548	-0.94033	10.29596
8,6	-82.00000	-74.55123	-66.78653	-58.60394	-50.20359	-41.30411	-31.92483	-21.96979	-11.27668	0.41049	13.37474
9,6	-48.00000	-44.43326	-39.60038	-34.54001	-29.15730	-23.47289	-17.42175	-10.97287	-3.07981	4.02715	10.21755
9,5	-48.00000	-44.43326	-39.60038	-34.54004	-29.15732	-23.47257	-17.41969	-10.96724	-3.03893	4.03107	10.21834
10,5	-10.00000	-4.40933	1.37203	7.36410	13.57617	20.04055	26.77891	33.82312	41.21089	48.98736	57.20730
10,4	-10.00000	-4.40976	1.37137	7.36440	13.57677	20.04056	26.77898	33.82355	41.21302	48.99686	57.24198
11,4	32.00000	36.51804	41.17949	45.98653	50.98321	56.15587	61.53374	67.13965	73.00111	79.15171	85.63312
11,3	32.00000	36.51804	41.17949	45.98653	50.98321	56.15587	61.53374	67.13966	73.00118	79.15208	85.63375
12,3	78.00000	81.34751	84.74514	88.35137	92.02597	95.83027	99.77756	103.88356	108.16715	112.65130	117.36450
12,2	78.00000	81.34751	84.74514	88.35137	92.02597	95.83027	99.77756	103.88356	108.16715	112.65131	117.36450
13,2	128.00000	130.07813	132.21514	134.41 [illegible]	136.68 [illegible]	139.03757	141.47070	143.99769	146.62961	149.37996	152.26537
13,1	128.00000	130.07813	132.21554	134.41725	136.68 [illegible]	139.03757	141.47070	143.99769	146.62961	149.37996	152.26537
14,1	182.00000	182.70932	183.43629	184.18856	184.96 [illegible]	185.76096	186.58790	187.44592	188.33869	189.27067	190.24733
14,0	182.00000	182.70932	183.43829	184.18856	184.96204	185.76096	186.58790	187.44592	188.33869	189.27067	190.24733

J = 15

0,15	-240.00000	-233.68124	-230.77579	-228.58688	-226.74977	-225.13537	-223.67877	-222.34164	-221.09903	-219.93363	-218.83287
1,15	-238.00000	-233.59268	-230.76856	-228.58605	-226.74966	-225.13535	-223.67877	-222.34164	-221.09903	-219.93363	-218.83287
1,14	-238.00000	-222.99412	-213.72356	-207.05701	-201.54699	-196.72895	-192.39283	-188.41935	-184.73213	-181.27846	-178.02009
2,14	-232.00000	-221.57126	-213.50426	-207.02182	-201.54089	-196.72786	-192.39262	-188.41931	-184.73213	-181.27845	-178.02009
2,13	-232.00000	-216.02069	-200.49761	-188.59073	-179.15900	-171.09791	-163.90979	-157.35302	-151.28681	-145.61818	-140.29092
3, 3	-232.00000	-205.91152	-198.30413	-188.01903	-179.02503	-171.06736	-163.90295	-157.35157	-151.28550	-145.61814	-140.29091
3,12	-222.00000	-208.51605	-191.54181	-174.87861	-160.61754	-148.76465	-138.52461	-129.73518	-120.90037	-113.05582	-105.69376
4,12	-208.00000	-196.16976	-183.54222	-171.00778	-159.18736	-148.32160	-138.39956	-129.30205	-120.89270	-113.05580	-105.69280
4,11	-208.00000	-196.03925	-181.78441	-164.98672	-147.56366	-131.37029	-117.10359	-104.86896	-93.86345	-83.17697	-73.38634
5,11	-190.00000	-178.80137	-166.71161	-153.93608	-140.91485	-128.12277	-115.90518	-104.84321	-93.72914	-83.17394	-73.37870
5,10	-190.00000	-178.79540	-166.51935	-152.61360	-136.59088	-119.16293	-101.75220	-85.54790	-71.11111	-58.26930	-46.64203
6,10	-168.00000	-157.47615	-146.26788	-134.33942	-121.74372	-109.67811	-95.45466	-82.40766	-69.80781	-58.26930	-46.64203
6,9	-168.00000	-157.47599	-146.25656	-134.20500	-121.00323	-106.16917	-89.59590	-72.01996	-54.55244	-38.17	-22.035
7,9	-142.00000	-132.20412	-121.88806	-111.70020	-99.50194	-87.36576	-74.61725	-61.50263	-48.17207	-34.33501	-22.035
7,8	-142.00000	-132.20412	-121.88764	-110.99515	-98.4360	-87.03591	-74.31300	-61.36317	-48.68982	-34.09345	-22.74431
8,8	-112.00000	-103.00724	-93.60747	-83.76573	-73.43199	-62.56278	-53.07960	-44.70104	-35.42102	-13.33697	-9.00000
8,7	-112.00000	-103.00724	-93.60746	-83.76342	-73.42830	-62.56158	-53.07842	-44.70104	-35.42085	-10.02641	-7.49
9,7	-78.00000	-69.89659	-61.46959	-52.69065	-43.52631	-33.93676	-26.87499	-21.08793	-16.19326	-9.65444	-7.03915
9,6	-78.00000	-69.89659	-61.46959	-52.69065	-43.52617	-33.93549	-26.86713	-21.08504	-16.17641	-10.19392	-5.40 15
10,6	-40.00000	-32.87789	-25.49832	-17.83916	-9.87461	-1.57439	3.07979	7.18709	10.77345	13.82110	16.49581
10,5	-40.00000	-32.87789	-25.49832	-17.83916	-9.87461	-1.57429	3.07981	7.18711	10.77345	13.82110	16.64203
11,5	2.00000	8.04563	14.29309	20.75937	27.46444	34.43150	41.68179	49.26614	57.20707	65.55676	74.37670
11,4	2.00000	8.04569	14.29309	20.75937	27.46441	34.43150	41.68754	49.26651	57.20707	65.55897	74.37670
12,4	48.00000	52.87226	57.89680	63.08656	68.45642	74.02372	79.80878	85.83576	92.13709	98.73803	105.69183
12,3	48.00000	52.87226	57.89680	63.08656	68.45642	74.02372	79.80878	85.83576	92.13370	98.73913	105.69183
13,3	98.00000	101.60063	105.30795	109.13101	113.08019	117.16758	121.47731	125.90612	130.41408	135.22561	140.28609
13,2	98.00000	101.60063	105.30795	109.13101	113.08019	117.16758	121.40731	125.81612	130.41408	135.22561	140.28609
14,2	152.00000	154.23003	156.52337	158.88535	161.32215	163.84090	166.44996	169.15922	171.98062	174.92913	178.02009
14,1	152.00000	154.23003	156.52337	158.88575	161.32215	163.84090	166.44996	169.15922	171.98062	174.92813	178.02009
15,1	210.00000	210.75996	211.54091	212.34463	213.17316	214.02886	214.91450	215.83336	216.78935	217.78714	218.83283
15,0	210.00000	210.75996	211.54091	212.34463	213.17316	214.02886	214.91450	215.83376	216.78935	217.78714	218.83283

J = 16

0,16	-272.00000	-265.21746	-262.13992	-259.81081	-257.85438	-256.13465	-254.58277	-253.15798	-251.83377	-250.59172	-249.41844
1,16	-270.00000	-265.15502	-262.13577	-259.81041	-257.85403	-256.13464	-254.58277	-253.15798	-251.83377	-250.59172	-249.41844
1,15	-270.0000	-253.48798	-243.76110	-236.70981	-230.85145	-226.12073	-221.10036	-216.86496	-212.93569	-209.25064	-205.77520
2,15	-264.00000	-252.35974	-243.62287	-236.69114	-230.84867	-226.72029	-221.10028	-216.86495	-212.93569	-209.25064	-205.77520
2,14	-264.00000	-245.75583	-228.95288	-216.51600	-206.59692	-198.04923	-190.40763	-183.41367	-176.94456	-170.89634	-165.19936
3, 3	-254.00000	-238.33419	-218.87832	-200.74923	-185.84894	-173.50180	-162.71451	-152.96439	-143.98518	-135.61904	-127.75969
3,13	-240.00000	-226.41858	-211.99844	-197.96487	-185.00923	-173.28256	-162.66122	-152.95242	-143.98251	-135.61850	-127.75959
4,12	-240.00000	-226.20539	-209.35296	-189.81108	-170.47127	-153.32251	-138.67872	-125.86102	-114.26923	-103.56609	-93.56318
5,12	-222.00000	-209.08291	-195.07276	-180.35126	-165.58555	-151.36955	-138.03746	-125.67544	-114.22006	-103.55415	-93.56054
5,11	-222.00000	-209.07161	-194.72024	-178.10520	-159.02800	-139.08094	-120.11616	-103.21641	-88.37712	-75.05584	-62.80631
6,11	-200.00000	-187.79058	-174.71704	-160.75932	-146.06745	-131.00486	-116.03264	-101.57070	-87.80580	-74.88395	-62.75925
6,10	-200.00000	-187.79022	-174.69262	-160.47838	-144.61348	-126.57261	-106.86392	-86.90111	-68.06026	-51.12302	-36.02146
7,10	-174.00000	-162.53903	-150.41928	-137.57888	-123.97010	-109.61767	-94.68168	-79.46096	-64.31987	-49.58929	-35.49486
7,9	-174.00000	-162.53902	-150.41821	-137.57889	-123.81131	-108.85862	-92.19540	-73.58456	-53.68052	-33.71556	-14.88358
8,9	-144.00000	-133.35525	-122.19330	-110.46580	-98.11564	-85.06350	-71.33285	-56.89399	-41.90744	-26.62856	-11.37915
8,8	-144.00000	-133.35525	-122.19327	-110.46493	-98.10496	-85.01240	-71.00279	-55.73612	-38.76096	-19.96012	0.00000
9,8	-110.00000	-100.25348	-90.09229	-79.47947	-68.37091	-56.71393	-44.44793	-31.51196	-17.86612	-3.52954	11.37915
9,7	110.00000	-100.25348	-90.09229	-79.47944	-68.37042	-56.70958	-44.42149	-31.38959	-17.41002	-2.13089	14.88358
10,7	-72.00000	-63.24109	-54.14709	-44.68890	-34.83242	-27.53715	-13.75460	-2.42678	9.51349	22.13627	35.49486
10,6	-72.00000	-63.24109	-54.14709	-44.68890	-34.83240	-24.57896	-13.75317	-2.41843	9.55273	22.29133	36.0214
11,6	-30.00000	-22.32216	-14.37483	-6.13492	2.42437	11.33448	20.63272	30.36388	40.58238	51.36449	62.75925
11,5	-30.00000	-22.32216	-14.37483	-6.13492	2.42437	11.33449	20.63277	30.36427	40.58464	51.36543	62.8053
12,5	16.00000	22.50088	29.21439	36.15862	43.35448	50.82632	58.60284	66.71823	75.21379	84.14020	93.56054
12,4	16.00000	22.50088	29.21439	36.15862	43.35448	50.82632	58.60284	66.71824	75.21388	84.14072	93.56314
13,4	66.00000	71.22652	76.61430	82.17702	87.93045	93.89289	100.08582	106.53473	113.27025	120.32975	127.75954
13,3	66.00000	71.22652	76.61430	82.17702	87.93045	93.89289	100.08582	106.53473	113.27026	120.32976	127.75960
14,3	120.00000	123.85376	127.82082	131.91077	136.13465	140.50527	145.03763	149.74949	154.66212	159.80141	165.19935
14,2	120.00000	123.85376	127.82082	131.91077	136.13465	140.50527	145.03763	149.74949	154.66212	159.80141	165.19936
15,2	178.00000	180.38194	182.83120	185.35347	187.95531	190.64430	193.42933	196.32092	199.33164	202.47678	205.77520
15,1	178.00000	180.38194	182.83120	185.35347	187.95531	190.64430	193.42933	196.32092	199.33164	202.47678	205.77520
16,1	240.00000	240.81060	241.64354	242.50071	243.38428	244.29676	245.24112	246.22082	247.24004	248.30383	249.41844
16,0	240.00000	240.81060	241.64354	242.50071	243.38428	244.29676	245.24112	246.22082	247.24004	248.30383	249.41844

J = 19

0.19	-380.00000	-371.84718	-368.23662	-365.48395	-363.16893	-361.13500	-359.29514	-357.60731	-356.03823	-354.56616	-353.17530
1.19	-378.00000	-371.82616	-368.23586	-365.48391	-363.16893	-361.13507	-359.29514	-357.60731	-356.03823	-354.56616	-353.17530
1.18	-378.00000	-357.07426	-345.96299	-337.69726	-330.77674	-324.70277	-319.22759	-314.20528	-309.54106	-305.16926	-301.04214
2.18	-372.00000	-356.56570	-345.93106	-337.69467	-330.77650	-324.70274	-319.22759	-314.20528	-309.54106	-305.16926	-301.04214
2.17	-372.00000	-346.47779	-326.65428	-312.57822	-301.03132	-290.95689	-281.90270	-273.61510	-265.93192	-258.74145	-251.96275
3.17	-362.00000	-342.81385	-326.13192	-312.51586	-301.02358	-290.95589	-281.90257	-273.61508	-265.93192	-258.74145	-251.96275
3.16	-362.00000	-338.62638	-312.03041	-290.87435	-274.26927	-260.10140	-247.46755	-235.94779	-225.29617	-215.34865	-205.98786
4.16	-348.00000	-328.45691	-308.35790	-290.09667	-274.13518	-260.07946	-247.46407	-235.94726	-225.29610	-215.34864	-205.98786
4.15	-348.00000	-327.70046	-301.57840	-274.50101	-251.50283	-232.59083	-216.17753	-201.37533	-187.75947	-175.08530	-163.18888
5.15	-330.00000	-311.19162	-290.64415	-269.82169	-250.17499	-232.29401	-216.11803	-201.36425	-187.75755	-175.08499	-163.18883
5.14	-330.00000	-311.13107	-289.03051	-262.45869	-234.75770	-209.84384	-188.69454	-170.23674	-153.53080	-138.09626	-123.67112
6.14	-308.00000	-290.03176	-270.47122	-249.57321	-228.22505	-207.48818	-188.04360	-170.08292	-153.49822	-138.09003	-123.67006
6.13	-308.00000	-290.02895	-270.29142	-247.81677	-221.59661	-193.54617	-166.92401	-143.54231	-123.09721	-104.65007	-87.60605
7.13	-282.00000	-264.86832	-246.49866	-226.80074	-205.89435	-184.30452	-162.82643	-142.16852	-122.72130	-104.56119	-87.58761
7.12	-282.00000	-264.86823	-246.48669	-226.59270	-204.47023	-179.13962	-151.29856	-123.48088	-97.97794	-75.49296	-55.36381
8.12	-252.00000	-235.74109	-218.50867	-200.20275	-180.72818	-160.09876	-138.58801	-116.75480	-95.26141	-74.63459	-55.13935
8.11	-252.00000	-235.74109	-218.50813	-200.18738	-180.56586	-159.14941	-135.07576	-108.12426	-79.88167	-52.67139	-28.10524
9.11	-218.00000	-202.67762	-186.56774	-169.59439	-151.66410	-132.67691	-112.57837	-91.46541	-69.67816	-47.76291	-26.30189
9.10	-218.00000	-202.67762	-186.56772	-169.59360	-151.65202	-132.57707	-112.03576	-89.37325	-63.90418	-36.13428	-7.97329
10.10	-180.00000	-165.69239	-150.73533	-135.06970	-118.62362	-101.30946	-83.02612	-63.68151	-43.25632	-21.90212	0.00000
10.9	-180.00000	-165.69239	-150.73533	-135.06967	-118.62298	-101.30232	-82.97443	-63.40888	-42.15393	-18.48021	7.97329
11.9	-138.00000	-124.79345	-111.04571	-96.70911	-81.72708	-66.03149	-49.53953	-32.15171	-13.75848	5.72834	26.30189
11.8	-138.00000	-124.79345	-111.04571	-96.70911	-81.72705	-66.03112	-49.53608	-32.12842	-13.63599	6.24972	28.10524
12.8	-92.00000	-79.98556	-67.51894	-54.56104	-41.06610	-26.97996	-12.23758	3.24013	19.55008	36.80828	55.13935
12.7	-92.00000	-79.98556	-67.51894	-54.56104	-41.06610	-26.97994	-12.23741	3.24155	19.55938	36.85806	55.36381
13.7	-42.00000	-31.27167	-20.16742	-8.65505	3.30279	15.74990	28.73824	42.33028	56.60230	71.64882	87.58761
13.6	-42.00000	-31.27167	-20.16742	-8.65505	3.30279	15.74990	28.73825	42.33034	56.60281	71.65214	87.60605
14.6	12.00000	21.34626	31.00082	40.98992	51.34388	62.09808	73.29420	84.98193	97.22141	110.08657	123.67006
14.5	12.00000	21.34626	31.00082	40.98992	51.34388	62.09808	73.29420	84.98194	97.22143	110.08673	123.67112
15.5	70.00000	77.86695	85.98039	94.36123	103.03360	112.02552	121.36990	131.10584	141.28035	151.95087	163.18883
15.4	70.00000	77.86695	85.98039	94.36123	103.03360	112.02552	121.36990	131.10584	141.28035	151.95088	163.18888
16.4	132.00000	138.28948	144.76755	151.45018	158.35577	165.50566	172.92486	180.64302	188.69568	197.12610	205.98786
16.3	132.00000	138.28948	144.76755	151.45018	158.35577	165.50566	172.92486	180.64302	188.69568	197.12610	205.98786
17.3	198.00000	202.61321	207.35965	212.25058	217.29899	222.51990	227.93093	233.55291	239.41081	245.53494	251.96275
17.2	198.00000	202.61321	207.35965	212.25058	217.29899	222.51990	227.93093	233.55291	239.41081	245.53494	251.96275
18.2	268.00000	270.83768	273.75475	276.75795	279.85498	283.05481	286.36791	289.80668	293.38593	297.12368	301.04214
8.1	268.00000	270.83768	273.75475	276.75795	279.85498	283.05481	286.36791	289.80668	293.38593	297.12368	301.04214
19.1	342.00000	342.96252	343.95142	344.96895	346.01765	347.10051	348.22101	349.38325	350.59217	351.85373	353.17530
19.0	342.00000	342.96252	343.95142	344.96895	346.01765	347.10051	348.22101	349.38325	350.59217	351.85373	353.17530

J = 20

0.20	-420.00000	-411.39470	-407.60291	-404.70859	-402.27395	-400.13256	-398.19936	-396.42383	-394.77310	-393.22435	-391.76096
1.20	-418.00000	-411.38022	-407.60248	-404.70857	-402.27394	-400.13256	-398.19936	-396.42383	-394.77310	-393.22435	-391.76096
1.19	-418.00000	-395.64279	-384.04642	-375.36457	-368.08742	-361.69823	-355.93774	-350.65287	-345.74415	-341.14264	-336.79817
2.19	-412.00000	-395.26342	-384.02723	-375.36325	-368.08731	-361.69822	-355.93774	-350.65287	-345.74415	-341.14264	-336.79817
2.18	-412.00000	-383.95883	-363.33066	-348.64903	-336.52836	-325.93540	-316.40926	-307.68647	-299.59757	-292.02561	-284.88577
3.18	-402.00000	-380.86451	-362.98725	-348.61483	-336.52471	-325.93499	-316.40922	-307.68647	-299.59757	-292.02561	-284.88577
3.17	-402.00000	-375.70128	-347.00672	-325.14182	-307.87562	-293.02548	-279.74669	-267.62576	-256.41144	-245.93371	-236.07032
4.17	-388.00000	-366.24127	-344.21384	-324.66823	-307.80676	-293.01576	-279.74534	-267.62558	-256.41142	-245.93371	-236.07032
4.16	-388.00000	-365.15635	-335.62870	-306.56981	-282.87475	-263.31650	-246.16230	-230.62044	-216.29727	-202.95146	-190.41600
5.16	-370.00000	-348.97665	-326.02941	-303.19147	-282.10151	-263.17092	-246.13715	-230.61637	-216.29665	-202.95137	-190.41599
5.15	-370.00000	-348.87749	-323.59035	-293.41652	-263.52185	-237.82992	-216.12058	-196.93005	-179.42753	-163.20299	-148.01456
6.15	-348.00000	-327.87152	-305.84547	-282.41418	-258.87567	-236.48043	-215.81006	-196.86725	-179.41602	-163.20108	-148.01428
6.14	-348.00000	-327.86633	-305.52551	-279.55289	-249.44576	-218.73635	-191.05066	-167.21561	-146.13816	-126.89305	-109.00585
7.14	-322.00000	-302.74799	-282.00021	-259.68059	-236.09038	-212.08127	-188.67326	-166.56483	-145.98795	-126.86264	-109.00043
7.13	-322.00000	-302.74781	-281.97593	-259.27459	-233.53613	-204.00932	-172.85847	-143.39550	-117.40887	-94.48538	-73.64315
8.13	-292.00000	-273.64658	-254.11700	-233.28781	-211.07075	-187.60202	-163.41722	-139.33227	-116.09778	-94.14442	-73.56806
8.12	-292.00000	-273.64658	-254.11575	-233.25323	-210.71953	-185.69594	-157.23111	-126.24403	-95.49675	-67.42015	-42.60189
9.12	-258.00000	-240.60056	-222.24963	-202.85197	-182.29136	-160.46272	-137.38190	-113.34270	-88.95059	-64.93378	-41.87492
9.11	-258.00000	-240.60056	-222.24958	-202.84994	-182.26097	-160.22074	-136.14860	-109.10322	-78.98145	-47.68496	-17.83730
10.11	-220.00000	-203.62771	-186.46889	-168.45020	-149.48103	-129.45120	-108.24436	-85.79727	-62.22070	-37.90682	-13.48723
10.10	-220.00000	-203.62771	-186.46888	-168.45011	-149.47917	-129.43094	-108.10268	-85.09016	-59.62100	-30.98730	0.00000
11.10	-178.00000	-162.73786	-146.81701	-130.17857	-112.75185	-94.45064	-75.16975	-54.78783	-33.19497	-10.37199	13.48723

11.9	-178.00000	-162.73786	-146.81701	-130.17857	-112.75176	-94.44942	-75.15859	-54.71491	-32.82962	-8.93422	17.89730
12.9	-132.00000	-117.93685	-103.31871	-88.09714	-72.21507	-55.60432	-38.18223	-19.84753	-0.47779	20.06172	41.87492
12.8	-132.00000	-117.93685	-103.31871	-88.09714	-72.21507	-55.60426	-38.18159	-19.84222	-0.44412	20.23413	42.60189
13.8	-82.00000	-69.22831	-55.98923	-42.24252	-27.94125	-13.03014	2.55684	18.89973	36.09702	54.27075	73.56806
13.7	-82.00000	-69.22831	-55.98923	-42.24252	-27.94125	-13.03014	2.55687	18.90002	36.09925	54.28487	73.64315
14.7	-28.00000	-16.61461	-4.83842	7.36196	20.02521	33.19658	46.92960	61.28844	76.35121	92.21461	109.00043
14.6	-28.00000	-16.61461	-4.83842	7.36196	20.02521	33.19658	46.92960	61.28846	76.35131	92.21544	109.00585
15.6	30.00000	39.90267	50.12714	60.70076	71.65514	83.02708	94.85990	107.20518	120.12520	133.69637	148.01428
15.5	30.00000	39.90267	50.12714	60.70076	71.65514	83.02708	94.85990	107.20518	120.12520	133.69641	148.01456
16.5	92.00000	100.32242	108.90285	117.76318	126.92862	136.42848	146.29714	156.57541	167.31233	178.56775	190.41599
16.4	92.00000	100.32242	108.90285	117.76318	126.92862	136.42848	146.29714	156.57541	167.31233	178.56775	190.41600
17.4	158.00000	164.64385	171.48547	178.54164	185.83161	193.37778	201.20634	209.34835	217.84104	226.72968	236.07032
17.3	158.00000	164.64385	171.48547	178.54164	185.83161	193.37778	201.20634	209.34835	217.84104	226.72968	236.07032
18.3	228.00000	232.86638	237.87265	243.03064	248.35399	253.85847	259.56257	265.48816	271.66144	278.11421	284.88577
18.2	228.00000	232.86638	237.87265	243.03064	248.35399	253.85847	259.56257	265.48816	271.66144	278.11421	284.88577
19.2	302.00000	304.98959	308.06261	311.22613	314.48825	317.85839	321.34756	324.96876	328.73759	332.67295	336.79817
19.1	302.00000	304.98959	308.06261	311.22613	314.48825	317.85839	321.34756	324.96876	328.73759	332.67295	336.79817
20.1	380.00000	381.01316	382.05405	383.12503	384.22878	385.36843	386.54765	387.77074	389.04290	390.37039	391.76096
20.0	380.00000	381.01316	382.05405	383.12503	384.22878	385.36843	386.54765	387.77074	389.04290	390.37039	391.76096

J = 21

0.21	-462.00000	-452.94345	-448.96939	-445.93332	-443.37902	-441.13218	-439.10361	-437.24037	-435.50800	-433.88256	-432.34663
1.21	-460.00000	-452.93353	-448.96915	-445.93331	-443.37902	-441.13218	-439.10361	-437.24037	-435.50800	-433.88256	-432.34663
1.20	-460.00000	-436.22861	-424.13397	-415.03315	-407.39881	-400.69420	-394.64828	-389.10076	-383.94748	-379.11619	-374.55435
2.20	-454.00000	-435.94866	-424.12254	-415.03249	-407.39877	-400.69420	-394.64828	-389.10076	-383.94748	-379.11619	-374.55435
2.19	-454.00000	-423.42690	-402.04594	-386.73188	-374.03013	-362.91667	-352.91778	-343.75931	-335.26435	-327.31064	-319.80945
3.19	-444.00000	-420.85945	-401.82397	-386.71337	-374.02844	-362.91650	-352.91776	-343.75931	-335.26435	-327.31064	-319.80945
3.18	-444.00000	-414.62256	-384.03151	-361.48988	-343.51267	-327.96265	-314.05332	-301.30890	-289.53054	-278.52169	-268.15499
4.18	-430.00000	-405.91759	-381.97440	-361.20874	-343.47800	-327.95842	-314.03281	-301.30884	-289.53054	-278.52169	-268.15499
4.17	-430.00000	-404.40514	-371.43124	-340.73597	-316.40374	-296.11316	-278.17826	-261.88261	-246.84630	-232.82572	-219.64914
5.17	-412.00000	-388.63396	-363.20419	-338.40674	-315.97016	-296.04379	-278.16789	-261.88115	-246.84611	-232.82569	-219.64914
5.16	-412.00000	-388.47612	-359.67922	-325.98762	-294.38490	-268.09161	-245.69884	-225.69205	-207.35957	-190.33151	-174.37305
6.16	-390.00000	-367.58745	-342.94652	-316.92095	-291.27651	-267.36014	-245.55669	-225.56727	-207.35563	-190.33094	-174.37298
6.15	-390.00000	-367.57822	-342.39962	-312.53513	-278.65950	-245.90980	-217.58143	-193.18847	-171.32311	-151.20595	-132.44526
7.15	-364.00000	-342.50990	-319.22915	-294.12799	-267.79353	-241.46290	-216.30643	-192.89800	-171.26586	-151.19597	-132.44373
7.14	-364.00000	-342.50955	-319.18188	-293.37571	-263.54689	-229.85632	-196.09488	-165.74038	-139.35770	-115.76448	-94.05777
8.14	-334.00000	-313.43847	-291.46806	-267.94047	-242.80610	-216.41713	-189.64770	-163.52898	-138.77734	-115.63767	-94.03400
8.13	-334.00000	-313.43846	-291.46533	-267.86659	-242.09204	-212.91173	-179.86433	-145.50804	-113.30428	-84.89287	-59.62370
9.13	-300.00000	-280.41270	-259.68638	-237.70238	-214.32049	-189.45550	-163.27392	-136.36217	-109.59656	-83.77809	-59.35674
9.12	-300.00000	-280.41270	-259.68627	-237.69743	-214.24864	-188.90982	-160.72757	-128.80801	-94.47006	-60.83829	-30.40883
10.12	-262.00000	-243.45419	-223.96578	-203.44433	-181.77627	-158.82672	-134.48002	-108.76521	-82.02861	-54.96283	-28.38338
10.11	-262.00000	-243.45419	-223.96578	-203.44409	-181.77122	-158.77327	-134.12234	-107.11025	-76.70354	-43.08437	-8.67481
11.11	-220.00000	-202.57488	-184.35776	-165.27657	-145.24352	-124.15020	-101.86567	-78.25431	-53.24995	-27.00257	0.00000
11.10	-220.00000	-202.57488	-184.35776	-165.27656	-145.24325	-124.14646	-101.83251	-78.04637	-52.27418	-23.57651	8.67481
12.10	-174.00000	-157.78185	-140.89250	-123.27273	-104.85208	-85.54548	-65.24864	-43.83379	-21.15422	2.91762	28.38338
12.9	-174.00000	-157.78185	-140.89250	-123.27273	-104.85207	-85.54528	-65.24640	-43.81585	-21.04474	3.44659	30.40883
13.9	-124.00000	-109.07950	-93.58857	-77.47778	-60.68912	-43.15377	-24.78885	-5.49289	14.85962	36.42114	59.35674
13.8	-124.00000	-109.07950	-93.58857	-77.47778	-60.68912	-43.15377	-24.78873	-5.49175	14.86829	36.47410	59.62370
14.8	-70.00000	-56.47069	-42.45795	-27.92029	-12.80949	2.93113	19.36897	36.58535	54.68005	73.77755	94.03400
14.7	-70.00000	-56.47069	-42.45795	-27.92029	-12.80949	2.93113	19.36898	36.58541	54.68056	73.78136	94.05777
15.7	-12.00000	0.04265	12.49136	25.38079	38.75099	52.64877	67.12939	82.25892	98.11753	114.80423	132.44373
15.6	-12.00000	0.04265	12.49136	25.38079	38.75099	52.64877	67.12939	82.25892	98.11755	114.80443	132.44526
16.6	50.00000	60.45917	71.25382	82.41245	93.96796	105.95863	118.42947	131.43401	145.03681	159.31691	174.37298
16.5	50.00000	60.45917	71.25382	82.41245	93.96796	105.95863	118.42947	131.43401	145.03681	159.31692	174.37305
17.5	116.00000	124.77793	133.82547	143.16549	152.82431	162.83253	173.22603	184.04735	195.34760	207.18909	219.64914
17.4	116.00000	124.77793	133.82547	143.16549	152.82431	162.83253	173.22603	184.04735	195.34760	207.18909	219.64914
18.4	186.00000	192.99822	200.20346	207.63323	215.30772	223.25032	231.48846	240.05459	248.98764	258.33493	268.15499
18.3	186.00000	192.99822	200.20346	207.63323	215.30772	223.25032	231.48846	240.05459	248.98764	258.33493	268.15499
19.3	260.00000	265.11955	270.38566	275.81075	281.40907	287.19717	293.19441	299.42369	305.91245	312.69399	319.80945
19.2	260.00000	265.11955	270.38566	275.81075	281.40907	287.19717	293.19441	299.42369	305.91245	312.69399	319.80945
20.2	338.00000	341.14150	344.37048	347.69432	351.12154	354.66200	358.32724	362.13090	366.08932	370.22231	374.55435
20.1	338.00000	341.14150	344.37048	347.69432	351.12154	354.66200	358.32724	362.13090	366.08932	370.22231	374.55435
21.1	420.00000	421.06380	422.15668	423.28111	424.43991	425.63636	426.87429	428.15824	429.49364	430.88706	432.34663
21.0	420.00000	421.06380	422.15668	423.28111	424.43991	425.63636	426.87429	428.15824	429.49364	430.88706	432.34663

J = 23

0.22	-506.00000	-496.49310	-492.33601	-489.15812	-486.48414	-484.13183	-482.00789	-480.05694	-478.24292	-476.54078	-474.93231
1.22	-504.00000	-496.48632	-492.33588	-489.15811	-486.48414	-484.13183	-482.00789	-480.05694	-478.24292	-476.54078	-474.93231
1.21	-504.00000	-478.82898	-466.22439	-456.70271	-448.71079	-441.69060	-435.35913	-429.54890	-424.15101	-419.08990	-414.31064
2.21	-498.00000	-478.62434	-466.21763	-456.70237	-448.71077	-441.69060	-435.35913	-429.54890	-424.15101	-419.08990	-414.31064
2.20	-498.00000	-464.89902	-442.79030	-426.82291	-413.53541	-401.90014	-391.42789	-381.83338	-372.93208	-364.59640	-356.73370
3.20	-488.00000	-462.80579	-442.64888	-426.81301	-413.53463	-401.90007	-391.42789	-381.83338	-372.93208	-364.59640	-356.73370
3.19	-488.00000	-455.40846	-423.13099	-399.89573	-381.16988	-364.90911	-350.32576	-336.99620	-324.65278	-313.11205	-302.24148
4.19	-474.00000	-447.49092	-421.65977	-399.73233	-381.15272	-364.90730	-350.32557	-336.99618	-324.65278	-313.11205	-302.24148
4.18	-474.00000	-445.43912	-409.05572	-377.04751	-352.04541	-330.95473	-312.21511	-295.15736	-279.40413	-264.70647	-250.88714
5.18	-456.00000	-430.16302	-402.10849	-375.50727	-351.80955	-330.92246	-312.21093	-295.15685	-279.40407	-264.70646	-250.88714
5.17	-456.00000	-429.91838	-397.30663	-360.31507	-327.46048	-300.56215	-277.37064	-256.49705	-237.31606	-219.47638	-202.74327
6.17	-434.00000	-409.17743	-381.77801	-353.13331	-325.49598	-300.18248	-277.30770	-256.48755	-237.31475	-219.47621	-202.74326
6.16	-434.00000	-409.16147	-380.67912	-346.79057	-309.47102	-275.31472	-246.46742	-221.34618	-198.59240	-177.56349	-157.91274
7.16	-408.00000	-384.15230	-358.17990	-330.15183	-301.06430	-272.55554	-245.82463	-221.22236	-198.57141	-177.56053	-157.91232
7.15	-408.00000	-384.15162	-358.09140	-328.82816	-294.51261	-257.00344	-221.45095	-190.60907	-163.64981	-139.20395	-116.55126
8.15	-378.00000	-355.11544	-330.55609	-304.15094	-275.94463	-246.62049	-217.42704	-189.50546	-163.40890	-139.15915	-116.54406
8.14	-378.00000	-355.11542	-330.55036	-304.00048	-274.58102	-240.73190	-203.34116	-166.56698	-133.72195	-104.94546	-78.94033
9.14	-344.00000	-322.11301	-298.87351	-274.13459	-247.73560	-219.66015	-190.33511	-160.70716	-131.85068	-104.48893	-78.84883
9.13	-344.00000	-322.11301	-298.87324	-274.12317	-247.57524	-218.51519	-185.59150	-148.77144	-111.18161	-76.44330	-45.82303
10.13	-306.00000	-285.17100	-263.22250	-240.04353	-215.49226	-189.41186	-161.72515	-132.65386	-102.88044	-73.37680	-44.99183
10.12	-306.00000	-285.17100	-263.22249	-240.04270	-215.47938	-189.28005	-160.89228	-129.18676	-93.43833	-55.61202	-19.28739
11.12	-264.00000	-244.30382	-223.66510	-201.99617	-179.18845	-155.10661	-129.59361	-102.52519	-73.96379	-44.35235	-14.51698
11.11	-264.00000	-244.30382	-223.66510	-201.99614	-179.18769	-155.09598	-129.50249	-101.98334	-71.64421	-37.39782	0.00000
12.11	-218.00000	-199.51997	-180.23793	-160.08212	-138.96624	-116.78466	-93.40669	-68.67532	-42.43374	-14.62609	14.51698
12.10	-218.00000	-199.51997	-180.23793	-160.08212	-138.96620	-116.78402	-93.39955	-68.61992	-42.11193	-13.19096	19.28739
13.10	-168.00000	-150.82474	-132.96344	-114.35610	-94.93186	-74.60587	-53.27485	-30.81113	-7.05765	18.16336	44.99183
13.9	-168.00000	-150.82474	-132.96344	-114.35610	-94.93186	-74.60584	-53.27443	-30.80700	-7.02724	18.34052	45.82303
14.9	-114.00000	-98.22157	-81.85606	-64.85282	-47.15267	-28.68569	-9.36818	10.90178	32.25058	54.83546	78.84883
14.8	-114.00000	-98.22157	-81.85606	-64.85282	-47.15267	-28.68569	-9.36816	10.90201	32.25250	54.85080	78.94033
15.8	-56.00000	-41.71277	-26.92544	-11.59520	4.32762	20.90125	38.19471	56.29100	75.29152	95.32253	116.54406
15.7	-56.00000	-41.71277	-26.92544	-11.59520	4.32762	20.90125	38.19471	56.29101	75.29163	95.32352	116.55126
16.7	6.00000	18.70005	31.82176	45.40105	59.47943	74.10532	89.33583	105.23906	121.89751	139.41272	157.91232
16.6	6.00000	18.70005	31.82176	45.40105	59.47943	74.10532	89.33583	105.23906	121.89751	139.41277	157.91274
17.6	72.00000	83.01574	94.38079	106.12482	118.28204	130.89223	144.00214	157.66733	171.95469	186.94602	202.74326
17.5	72.00000	83.01574	94.38079	106.12482	118.28204	130.89223	144.00214	157.66733	171.95469	186.94603	202.74327
18.5	142.00000	151.23347	160.74822	170.56810	180.72056	191.23749	202.15628	213.52123	225.38556	237.81407	250.88714
18.4	142.00000	151.23347	160.74822	170.56810	180.72056	191.23749	202.15628	213.52123	225.38556	237.81407	250.88714
19.4	216.00000	223.35262	230.92149	238.72494	246.78403	255.12321	263.77109	272.76158	282.13527	291.94155	302.24148
19.3	216.00000	223.35262	230.92149	238.72494	246.78403	255.12321	263.77109	272.76158	282.13527	291.94155	302.24148
20.3	294.00000	299.37272	304.89869	310.59089	316.46422	322.53598	328.82642	335.35946	342.16378	349.27420	356.73370
20.2	294.00000	299.37272	304.89869	310.59089	316.46422	322.53598	328.82642	335.35946	342.16378	349.27420	356.73370
21.2	376.00000	379.29342	382.67835	386.16252	389.75485	393.46564	397.30696	401.29309	405.44112	409.77178	414.31064
21.1	376.00000	379.29342	382.67835	386.16252	389.75485	393.46564	397.30696	401.29309	405.44112	409.77178	414.31064
22.1	462.00000	463.11444	464.25931	465.43720	466.65104	467.90429	469.20094	470.54575	471.94438	473.40374	474.93231
22.0	462.00000	463.11444	464.25931	465.43720	466.65104	467.90429	469.20094	470.54575	471.94438	473.40374	474.93231

J = 23

0.23	-552.00000	-542.04341	-537.70274	-534.38297	-531.58930	-529.13151	-526.91219	-524.87353	-522.97785	-521.19902	-519.51800
1.23	-550.00000	-542.03879	-537.70267	-534.38297	-531.58930	-529.13151	-526.91219	-524.87353	-522.97785	-521.19902	-519.51800
1.22	-550.00000	-523.44119	-510.31686	-500.37302	-492.02325	-484.68735	-478.07027	-471.99726	-466.35470	-461.06374	-456.06704
2.22	-544.00000	-523.29284	-510.31288	-500.37285	-492.02324	-484.68735	-478.07027	-471.99726	-466.35470	-461.06374	-456.06704
2.21	-544.00000	-508.38837	-485.55581	-468.91969	-455.04342	-442.88542	-431.93935	-421.90847	-412.60060	-403.88278	-395.65843
3.21	-534.00000	-506.71039	-485.46682	-468.91445	-455.04306	-442.88539	-431.93935	-421.90847	-412.60060	-403.88278	-395.65843
3.20	-534.00000	-498.07903	-464.31320	-440.34171	-420.84085	-403.86257	-388.62286	-374.68693	-361.77762	-349.70441	-338.32950
4.20	-520.00000	-490.96712	-463.28798	-440.24841	-420.83249	-403.86101	-388.62279	-374.68693	-361.77762	-349.70441	-338.32950
4.19	-520.00000	-488.25508	-448.57493	-415.51024	-389.76337	-367.82569	-348.26700	-330.44191	-313.96904	-298.59252	-284.12914
5.19	-502.00000	-473.56395	-443.00449	-414.52747	-389.63822	-367.81099	-348.26534	-330.44173	-313.96902	-298.59252	-284.12914
5.18	-502.00000	-473.19419	-436.50432	-396.54473	-362.77619	-335.17415	-311.10092	-289.33119	-269.29077	-250.63408	-233.12291
6.18	-480.00000	-452.63934	-422.34720	-391.09559	-361.59364	-334.98377	-311.07382	-289.32764	-269.29034	-250.63403	-233.12291
6.17	-480.00000	-452.61248	-420.92618	-382.39823	-342.12452	-307.05840	-277.60491	-251.61503	-227.91493	-205.95244	-185.40146
7.17	-454.00000	-427.67333	-398.84779	-367.76973	-335.97329	-305.45467	-277.29593	-251.56418	-227.90748	-205.95147	-185.40135
7.16	-454.00000	-427.67206	-398.68799	-365.56039	-326.54437	-285.81515	-249.20522	-217.89618	-190.14562	-164.73747	-141.09626
8.16	-424.00000	-398.67608	-371.37505	-341.91208	-310.51208	-278.30935	-246.89862	-217.38071	-190.05045	-164.72230	-141.09416
8.15	-424.00000	-398.67604	-371.36348	-341.61935	-308.07201	-269.24793	-228.14690	-189.95587	-156.76598	-127.35576	-100.41944
9.15	-390.00000	-365.70040	-339.80620	-312.13718	-282.52506	-251.10398	-218.68329	-186.57385	-155.90410	-127.18089	-100.38974
9.14	-390.00000	-365.70040	-339.80561	-312.11204	-282.18635	-248.87567	-210.73074	-169.55241	-129.93472	-94.84451	-63.82640
10.14	-352.00000	-328.77729	-304.23527	-278.23779	-250.61119	-221.18734	-189.99928	-157.58908	-125.02035	-93.42833	-63.51500
10.13	-352.00000	-328.77729	-304.23525	-278.23624	-250.58013	-220.88260	-188.21560	-151.14392	-110.32907	-69.62880	-32.68479
11.13	-310.00000	-287.92398	-264.73600	-240.32994	-214.57191	-187.29488	-158.32376	-127.60301	-95.44951	-62.69561	-30.43567
11.12	-310.00000	-287.92398	-264.73600	-240.32987	-214.56982	-187.26663	-158.09130	-126.31451	-90.60245	-50.65320	-9.36915
12.12	-264.00000	-243.15063	-221.35251	-198.51932	-174.54585	-149.30143	-122.62386	-94.33027	-64.29558	-32.65156	0.00000
12.11	-264.00000	-243.15063	-221.35251	-198.51932	-174.54574	-149.29949	-122.60276	-94.17306	-63.43954	-29.24860	9.36915

13.11	-214.00000	-194.46354	-174.11173	-152.87248	-130.65993	-107.37011	-82.87490	-57.01499	-29.60093	-0.45636	30.43587
13.10	-214.00000	-194.46354	-174.11173	-152.87248	-130.65992	-107.37000	-82.87347	-57.00131	-29.50411	0.07453	32.68479
14.10	-160.00000	-141.86680	-123.03094	-103.43136	-82.99631	-61.64047	-39.26072	-15.73024	9.10933	35.45322	63.51500
14.9	-160.00000	-141.86680	-123.03094	-103.43136	-82.99631	-61.64046	-39.26065	-15.72934	9.11729	35.50852	63.82640
15.9	-102.00000	-85.36319	-68.12170	-50.22353	-31.60811	-12.20415	8.07338	29.32742	51.68487	75.30513	100.38974
15.8	-102.00000	-85.36319	-68.12170	-50.22353	-31.60811	-12.20415	8.07339	29.32747	51.68536	75.30936	100.41944
16.8	-40.00000	-24.95461	-9.39195	6.73217	23.46896	40.87832	59.03112	78.01231	97.92531	118.89840	141.09416
16.7	-40.00000	-24.95461	-9.39195	6.73217	23.46896	40.87832	59.03112	78.01231	97.92533	118.89865	141.09626
17.7	26.00000	39.35757	53.15265	67.42246	82.21000	97.56538	113.54759	130.22693	147.68837	166.03625	185.40135
17.6	26.00000	39.35757	53.15265	67.42246	82.21000	97.56538	113.54759	130.22693	147.68837	166.03626	185.40146
18.6	96.00000	107.57236	119.50800	131.83775	144.59715	157.82751	171.57736	185.90431	200.87766	216.58209	233.12291
18.5	96.00000	107.57236	119.50800	131.83775	144.59715	157.82751	171.57736	185.90431	200.87766	216.58209	233.12291
19.5	170.00000	179.68903	189.67107	199.97096	210.61727	221.64320	233.08765	244.99672	257.42574	270.44206	284.12914
19.4	170.00000	179.68903	189.67107	199.97096	210.61727	221.64320	233.08765	244.99672	257.42574	270.44206	284.12914
20.4	248.00000	255.70702	263.63957	271.81675	280.26053	288.99639	298.05417	307.46919	317.28376	327.54934	338.32950
20.3	248.00000	255.70702	263.63957	271.81675	280.26053	288.99639	298.05417	307.46919	317.28376	327.54934	338.32950
21.3	330.00000	335.62590	341.41174	347.37106	353.51943	359.87489	366.45856	373.25343	380.41539	387.85478	395.65843
21.2	330.00000	335.62590	341.41174	347.37106	353.51943	359.87489	366.45856	373.29543	380.41539	387.85478	395.65843
22.2	416.00000	419.44534	422.98622	426.63073	430.38816	434.26929	438.28671	442.45533	446.79298	451.32132	456.06704
22.1	416.00000	419.44534	422.98622	426.63073	430.38816	434.26929	438.28671	442.45533	446.79298	451.32132	456.06704
23.1	506.00000	507.16508	508.36194	509.59328	510.86218	512.17222	513.52759	514.93325	516.39513	517.92042	519.51800
23.0	506.00000	507.16508	508.36194	509.59328	510.86218	512.17222	513.52759	514.93325	516.39513	517.92042	519.51800

J = 24

0.24	-600.00000	-589.59419	-585.06956	-581.60788	-578.69450	-576.13122	-573.81652	-571.69013	-569.71280	-567.85727	-566.10370
1.24	-598.00000	-589.59106	-585.06952	-581.60788	-578.69450	-576.13122	-573.81652	-571.69013	-569.71280	-567.85727	-566.10370
1.23	-598.00000	-570.06282	-556.41082	-546.04395	-537.33612	-529.68441	-522.78164	-516.44581	-510.55854	-505.03770	-499.82352
2.23	-592.00000	-569.95605	-556.40849	-546.04387	-537.33612	-529.68441	-522.78164	-516.44581	-510.55854	-505.03770	-499.82352
2.22	-592.00000	-553.90368	-530.33653	-513.02068	-498.55361	-485.87222	-474.45195	-463.98443	-454.26981	-445.16969	-436.58356
3.22	-582.00000	-552.57972	-530.28114	-513.01793	-498.55345	-485.87221	-474.45195	-463.98443	-454.26981	-445.16969	-436.58356
3.21	-582.00000	-542.65585	-507.57312	-482.81527	-462.52169	-444.82154	-428.92380	-414.38053	-400.90465	-388.29845	-376.41881
4.21	-568.00000	-536.35273	-506.87444	-482.76281	-462.51766	-444.82122	-428.92377	-414.38053	-400.90465	-388.29845	-376.41881
4.20	-568.00000	-532.85505	-490.05971	-456.10407	-429.53213	-406.71696	-386.33054	-367.73434	-350.53978	-334.48297	-319.37448
5.20	-550.00000	-518.83769	-485.67554	-455.49530	-429.46711	-406.71038	-386.32969	-367.73428	-350.53977	-334.48297	-319.37448
5.19	-550.00000	-518.29209	-477.32235	-434.80799	-400.30154	-371.87804	-346.86969	-324.18658	-303.27975	-283.80213	-265.51023
6.19	-528.00000	-497.97114	-464.66528	-430.85392	-399.61737	-371.78523	-346.85829	-324.18528	-303.27962	-283.80212	-265.51023
6.18	-528.00000	-497.92709	-462.50502	-419.47645	-376.84074	-341.12333	-310.90431	-283.95322	-259.27416	-236.36507	-214.90692
7.18	-502.00000	-473.07105	-441.22964	-407.00833	-372.59551	-340.23963	-310.76129	-283.93297	-259.27159	-236.36478	-214.90689
7.17	-502.00000	-473.06876	-440.95085	-403.51535	-359.83428	-316.64185	-279.41701	-247.45936	-218.76226	-192.33154	-167.67826
8.17	-472.00000	-444.11893	-413.91880	-381.22103	-346.55083	-311.59261	-278.18567	-247.23046	-218.72614	-192.32658	-167.67767
8.16	-472.00000	-444.11885	-413.89624	-380.67624	-342.47234	-298.70653	-254.79406	-215.92195	-182.25878	-151.97120	-123.99551
9.16	-438.00000	-411.17374	-382.47938	-351.69877	-318.68480	-283.84071	-248.46225	-214.14335	-181.88797	-151.90761	-123.98629
9.15	-438.00000	-411.17373	-382.47809	-351.64579	-318.00715	-279.83926	-236.38576	-191.83165	-151.28562	-115.92425	-84.16790
10.15	-400.00000	-374.27214	-347.00014	-318.01766	-287.11528	-254.14597	-219.35869	-183.74061	-148.69593	-115.32783	-84.05887
10.14	-400.00000	-374.27214	-347.00008	-318.01398	-287.04424	-253.48272	-215.86922	-173.11295	-128.18610	-86.06639	-49.00481
11.14	-358.00000	-333.43462	-307.56729	-280.26997	-251.37802	-220.68966	-189.03717	-153.53507	-117.89479	-82.34546	-48.06714
11.13	-358.00000	-333.43462	-307.56729	-280.26978	-251.37264	-220.41902	-187.48552	-150.75823	-109.06905	-64.17113	-20.72222
12.13	-312.00000	-288.67320	-264.23360	-238.57794	-211.57832	-183.07358	-152.86626	-120.76613	-86.76658	-51.34115	-15.53295
12.12	-312.00000	-288.67320	-264.23360	-238.57793	-211.57801	-183.06806	-152.80819	-120.35498	-84.71729	-44.40211	0.00000
13.12	-262.00000	-239.99536	-217.03121	-193.02162	-167.86312	-141.42880	-113.56025	-84.06163	-52.72213	-19.43605	15.53295
13.11	-262.00000	-239.99536	-217.03121	-193.02162	-167.86310	-141.42847	-113.55572	-84.01988	-52.44097	18.01500	20.72222
14.11	-208.00000	-187.40594	-165.98071	-143.65143	-120.33193	-95.91879	-70.28567	-43.27536	-14.69144	15.69454	48.06714
14.10	-208.00000	-187.40594	-165.98071	-143.65143	-120.33193	-95.91877	-70.28540	-43.27219	-14.66430	15.87429	49.00481
15.10	-150.00000	-130.90822	-111.09578	-90.50034	-69.04898	-46.65534	-23.21573	1.39655	27.33936	54.81199	84.05887
15.9	-150.00000	-130.90822	-111.09578	-90.50034	-69.04898	-46.65534	-23.21572	1.39674	27.34134	54.82831	84.16790
16.9	-88.00000	-70.50446	-52.38588	-33.59082	-14.05718	6.28796	27.53126	49.77721	73.15398	97.82205	123.98629
16.8	-88.00000	-70.50446	-52.38588	-33.59082	-14.05718	6.28796	27.53126	49.77722	73.15409	97.82318	123.99551
17.8	-22.00000	-6.19626	10.14232	27.06137	44.61369	62.86098	81.87606	101.74608	122.57679	144.49894	167.67767
17.7	-22.00000	-6.19626	10.14232	27.06137	44.61369	62.86098	81.87606	101.74608	122.57680	144.49900	167.67826
18.7	48.00000	62.01519	76.48395	91.44482	106.94233	123.02829	139.76368	157.22108	175.48803	194.67189	214.90689
18.6	48.00000	62.01519	76.48395	91.44482	106.94233	123.02829	139.76368	157.22108	175.48803	194.67190	214.90692
19.6	122.00000	134.12904	146.63541	159.55114	172.91311	186.76419	201.15468	216.14430	231.80482	248.22386	265.51023
19.5	122.00000	134.12904	146.63541	159.55114	172.91311	186.76419	201.15468	216.14430	231.80482	248.22386	265.51023
20.5	200.00000	210.14462	220.59402	231.37403	242.51436	254.04953	266.01996	278.47356	291.46778	305.07255	319.37448
20.4	200.00000	210.14462	220.59402	231.37403	242.51436	254.04953	266.01996	278.47356	291.46778	305.07255	319.37448
21.4	282.00000	290.06143	298.35768	306.90864	315.73718	324.86982	334.33762	344.17733	354.43298	365.15810	376.41881
21.3	282.00000	290.06143	298.35768	306.90864	315.73718	324.86982	334.33762	344.17733	354.43298	365.15810	376.41881
22.3	368.00000	373.87907	379.92479	386.15126	392.57469	399.21388	406.09083	413.23156	420.66723	428.43567	436.58356
22.2	368.00000	373.87907	379.92479	386.15126	392.57469	399.21388	406.09083	413.23156	420.66723	428.43567	436.58356
23.2	458.00000	461.59725	465.29409	469.09894	473.02149	477.07296	481.26649	485.61760	490.14490	494.87092	499.82352
23.1	458.00000	461.59725	465.29409	469.09894	473.02149	477.07296	481.26649	485.61760	490.14490	494.87092	499.82352
24.1	552.00000	553.21572	554.46458	555.74936	557.07331	558.44015	559.85424	561.32076	562.84589	564.43712	566.10370
24.0	552.00000	553.21572	554.46458	555.74936	557.07331	558.44015	559.85424	561.32076	562.84589	564.43712	566.10370

I = 25

0.25	-650.00000	-639.14534	-634.43645	-630.83283	-627.79974	-625.13096	-622.72087	-620.50675	-618.44775	-616.51552	-614.6894(
1.25	-648.00000	-639.14322	-634.43642	-630.83283	-627.79974	-625.13096	-622.72087	-620.50675	-618.44775	-616.51552	-614.6894(
1.24	-648.00000	-618.69182	-604.50589	-593.71539	-584.64935	-576.68174	-569.49321	-562.89451	-556.76251	-551.01175	-545.5800
2.24	-642.00000	-618.61547	-604.50454	-593.71535	-584.64935	-576.68174	-569.49321	-562.89451	-556.76251	-551.01175	-545.5800
2.23	-642.00000	-601.44936	-577.12818	-559.12486	-544.06561	-530.86031	-518.96552	-508.06115	-497.93959	-488.45705	-479.5090
3.23	-632.00000	-600.41975	-577.09402	-559.12343	-544.06554	-530.86030	-518.96552	-508.06115	-497.93959	-488.45705	-479.5090
3.22	-632.00000	-589.16169	-552.89903	-527.30799	-506.20993	-487.78499	-471.22794	-456.07655	-442.03354	-428.89392	-416.5092
4.22	-618.00000	-583.65485	-552.43180	-527.27888	-506.20801	-487.78486	-471.22793	-456.07655	-442.03354	-428.89392	-416.5092
4.21	-618.00000	-579.24636	-533.57179	-498.80010	-471.33513	-447.62305	-426.40279	-407.03327	-389.11538	-372.37711	-356.6226
5.12	-600.00000	-565.98601	-530.22520	-498.43210	-471.30195	-447.62015	-426.40254	-407.03325	-389.11538	-372.37711	-356.6226
5.20	-600.00000	-565.19950	-519.82392	-475.20084	-439.98590	-410.64184	-384.66548	-361.05837	-339.28027	-318.97870	-299.9039
6.20	-578.00000	-545.17097	-508.74727	-472.45337	-439.60251	-410.59766	-384.66079	-361.05791	-339.28023	-318.97870	-299.9039
6.19	-578.00000	-545.10040	-505.58982	-458.16817	-413.77330	-377.43529	-346.30597	-318.33770	-292.66063	-268.79638	-246.4259
7.19	-552.00000	-520.34344	-485.32436	-447.90269	-411.00420	-376.96839	-346.24178	-318.32985	-292.65976	-268.79630	-246.4259
7.18	-552.00000	-520.33942	-484.85387	-442.67421	-394.62283	-349.74348	-312.00360	-279.19300	-249.45508	-221.96836	-196.28851
8.18	-522.00000	-491.44243	-458.18120	-422.08102	-384.11875	-346.57968	-311.38182	-279.09536	-249.44183	-221.96678	-196.2884
8.17	-522.00000	-491.44227	-458.13871	-421.11097	-377.76027	-329.45403	-283.70965	-244.42954	-210.02861	-178.70855	-149.6359
9.17	-488.00000	-458.53182	-426.88765	-392.80845	-356.22207	-317.95011	-279.82458	-243.56048	-209.87717	-178.68639	-149.6332
9.16	-488.00000	-458.53181	-426.88495	-392.70155	-354.93871	-311.34546	-262.99450	-216.25396	-175.35915	-139.43949	-106.7000
10.16	-450.00000	-421.65460	-391.51288	-359.37225	-324.98818	-288.28920	-249.89970	-211.31027	-174.11961	-139.20481	-106.6638
10.15	-450.00000	-421.65460	-391.51275	-359.36396	-324.83361	-286.94434	-243.70898	-195 56693	-147.39194	-105.36184	-67.9777
11.15	-408.00000	-380.83494	-352.15560	-321.80778	-289.58984	-255.26735	-218.73552	-180.42419	-141.54096	-103.59517	-67.6202
11.14	-408.00000	-380.83494	-352.15560	-321.80730	-289.57666	-255.10076	-217.51945	-175.05794	-127.44269	-79.04965	-34.9359
12.14	-362.00000	-336.08703	-308.87844	-280.25118	-250.05009	-218.07721	-184.10123	-147.97245	-109.94276	-70.96680	-32.4618
12.13	-362.00000	-336.08703	-308.87844	-280.25116	-250.04924	-218.06243	-183.95184	-146.98208	-105.58190	-58.83903	-10.0570
13.13	-312.00000	-287.41965	-261.71958	-234.79794	-206.53053	-176.76277	-145.29958	-111.90802	-76.39355	-38.85104	0.0000
13.12	-312.00000	-287.41965	-261.71958	-234.79794	-206.53049	-176.76177	-145.28626	-111.79005	-75.64815	-35.49391	10.0570
14.12	-258.00000	-234.83852	-210.70337	-185.50832	-159.15051	-131.50517	-102.41794	-71.69471	-39.09795	-4.39268	32.4618
14.11	-258.00000	-234.83852	-210.70337	-185.50832	-159.15050	-131.50512	-102.41703	-71.68437	-39.01309	-3.86457	34.9359
15.11	-200.00000	-178.34746	-155.84597	-132.42160	-107.98734	-82.43946	-55.65227	-27.47048	2.30142	33.90797	67.6202
15.10	-200.00000	-178.34746	-155.84597	-132.42160	-107.98733	-82.43945	-55.65222	-27.46979	2.30861	33.96488	67.9777
16.10	-138.00000	-117.94914	-97.15851	-75.56439	-53.09239	-29.65479	-5.14673	20.55918	47.62072	76.23747	106.6638
16.9	-138.00000	-117.94914	-97.15851	-75.56439	-53.09239	-29.65479	-5.14673	20.55922	47.62119	76.24206	106.7000
17.9	-72.00000	-53.64545	-34.64888	-14.95536	5.49888	26.78852	49.00213	72.24613	96.65053	122.37736	149.6332
17.8	-72.00000	-53.64545	-34.64888	-14.95536	5.49888	26.78852	49.00213	72.24613	96.65056	122.37765	149.6359
18.8	-2.00000	14.56224	31.67723	49.39206	67.76120	86.84817	106.72792	127.48992	149.24253	172.11932	196.2884
18.7	-2.00000	14.56224	31.67723	49.39206	67.76120	86.84817	106.72792	127.48992	149.24253	172.11934	196.2885
19.7	72.00000	86.67289	101.81558	117.46797	133.67610	150.49357	167.98336	186.22038	205.29491	225.31745	246.4259
19.6	72.00000	86.67289	101.81558	117.46797	133.67610	150.49357	167.98336	186.22038	205.29491	225.31746	246.4259
20.6	150.00000	162.68575	175.76299	189.26493	203.22979	217.70203	232.73376	248.38682	264.73549	281.87037	299.9039
20.5	150.00000	162.68575	175.76299	189.26493	203.22979	217.70203	232.73376	248.38682	264.73549	281.87037	299.9039
21.5	232.00000	242.60022	253.51704	264.77727	276.41178	288.45640	300.95308	313.95154	327.51139	341.70516	356.6226
21.4	232.00000	242.60022	253.51704	264.77727	276.41178	288.45640	300.95308	313.95154	327.51139	341.70516	356.6226
22.4	318.00000	326.41584	335.07582	344.00061	353.21397	362.74347	372.62139	382.88592	393.58283	404.76770	416.5092
22.3	318.00000	326.41584	335.07582	344.00061	353.21397	362.74347	372.62139	382.88592	393.58283	404.76770	416.5092
23.3	408.00000	414.13226	420.43786	426.93148	433.62999	440.55294	447.72320	455.16785	462.91927	471.01682	479.5090
23.2	408.00000	414.13226	420.43786	426.93148	433.62999	440.55294	447.72320	455.16785	462.91927	471.01682	479.5090
24.2	502.00000	505.74917	509.60197	513.56716	517.65483	521.87665	526.24629	530.77991	535.49685	540.42059	545.5800
24.1	502.00000	505.74917	509.60197	513.56716	517.65483	521.87665	526.24629	530.77991	535.49685	540.42059	545.5800
25.1	600.00000	601.26636	602.56721	603.90545	605.28445	606.70808	608.18090	609.70828	611.29665	612.95381	614.6894(
25.0	600.00000	601.26636	602.56721	603.90545	605.28445	606.70808	608.18090	609.70828	611.29665	612.95381	614.6894(

J = 25

0.26	-702.00000	-690.69674	-685.80339	-682.05782	-678.90500	-676.13072	-673.62523	-671.32338	-669.18272	-667.17379	-665.2751
1.26	-700.00000	-690.69531	-685.80338	-682.05782	-678.90500	-676.13072	-673.62523	-671.32338	-669.18272	-667.17379	-665.2751
1.25	-700.00000	-669.32652	-654.60184	-643.38727	-633.96289	-625.67930	-618.20497	-611.34336	-604.96658	-598.98589	-593.3367
2.25	-694.00000	-669.27225	-654.60106	-643.38725	-633.96289	-625.67930	-618.20497	-611.34336	-604.96658	-598.98589	-593.3367
2.24	-694.00000	-651.02623	-625.92773	-607.23156	-591.57914	-577.84950	-565.47992	-554.13852	-543.60988	-533.74481	-524.4348
3.24	-684.00000	-650.23589	-625.90684	-607.23082	-591.57911	-577.84950	-565.47992	-554.13852	-543.60988	-533.74481	-524.4348
3.23	-684.00000	-637.61982	-600.27746	-573.81431	-551.90397	-532.75218	-515.53482	-499.77464	-485.16401	-471.49062	-458.6005
4.23	-670.00000	-632.88094	-599.96999	-573.79835	-551.90307	-532.75213	-515.53481	-499.77464	-485.16401	-471.49062	-458.6005
4.22	-670.00000	-627.44109	-579.15647	-543.57114	-515.16191	-490.54055	-468.48272	-448.33766	-429.69509	-412.27439	-395.8731
5.22	-652.00000	-615.01164	-576.67627	-543.35317	-515.14524	-490.53929	-468.48262	-448.33765	-429.69509	-412.27439	-395.8731
5.21	-652.00000	-613.90341	-564.08109	-517.77082	-481.78234	-451.44602	-424.48145	-399.94334	-377.29031	-356.16238	336.3029
6.21	-630.00000	-594.23722	-554.61167	-515.93537	-481.57305	-451.42542	-424.47955	-399.94318	-377.29030	-356.16238	-336.3029
6.20	-630.00000	-594.12666	-550.17297	-498.62924	-452.98372	-415.91814	-383.77405	-354.75543	-328.06840	-303.24286	-279.9560
7.20	-604.00000	-569.48842	-531.13361	-490.49466	-451.26544	-415.67961	-383.74599	-354.75246	-328.06811	-303.24283	-279.9560
7.19	-604.00000	-569.48153	-530.36516	-483.07271	-431 17063	-385.23136	-346.85044	-313.03304	-282.20005	-253.63753	-226.9213
8.19	-574.00000	-540.64496	-504.15644	-464.50294	-423.28571	-383.37000	-346.54977	-312.99275	-282.19533	-253.63705	-226.9213
8.18	-574.00000	-540.64466	-504.07890	-462.85214	-414.01761	-361.87836	-315.11638	-275.32680	-239.96512	-207.52478	-177.3232
9.18	-540.00000	-507.77339	-473.02532	-435.45725	-395.15867	-353.53283	-312.91341	-274.92527	-239.90581	-207.51733	-177.3224
9.17	-540.00000	-507.77338	-473.01989	-435.24977	-392.86451	-343.49704	-291.08968	-243.23504	-201.99748	-165.21028	-131.3481
10.17	-502.00000	-470.92367	-437.76904	-402.29037	-364.21716	-323.65327	-281.75340	-240.49376	-201.44569	-165.12268	-131.3366
10.16	-502.00000	-470.92366	-437.76876	-402.27244	-363.89673	-321.10039	-271.80700	-219.18249	-170.13486	-127.43583	-89.3326

11.16	-460.00000	-430.12414	-398.49738	-364.93431	-329.18966	-291.00979	-250.45172	-208.42716	-166.64501	-126.67218	-89.20505
11.15	-460.00000	-430.12414	-398.49737	-364.93316	-329.15889	-290.63868	-247.97445	-199.18689	-146.50760	-96.30005	-52.15115
12.15	-414.00000	-385.39143	-355.28412	-323.53185	-289.94652	-254.28718	-216.30243	-175.97696	-133.99692	-91.84678	-51.10498
12.14	-414.00000	-385.39143	-355.28412	-323.53180	-289.94429	-254.24979	-215.94248	-173.79175	-125.84851	-73.36372	-22.14330
13.14	-364.00000	-336.73584	-308.17439	-278.19551	-246.65050	-213.35116	-178.05955	-140.51689	-100.62948	-58.87654	-16.53656
13.13	-364.00000	-336.73584	-308.17439	-278.19551	-246.65037	-213.34831	-178.02282	-140.20743	-98.83419	-51.99685	0.00000
14.13	-310.00000	-284.16402	-257.19684	-228.99706	-199.44245	-168.38292	-135.63007	-100.94621	-64.06000	-24.80227	16.53656
15.13	-306.00000	-278.90678	-250.66740	-221.18019	-190.32373	-157.95051	-123.87747	-87.87249	-49.64477	-8.89062	34.46435
15.12	-306.00000	-278.90678	-250.66740	-221.18019	-190.32373	-157.95048	-123.87689	-87.86473	-49.57092	-8.36918	37.16473
16.12	-244.00000	-218.52145	-192.03359	-164.44835	-135.66192	-105.55028	-73.96277	-40.71249	-5.56239	31.78817	71.67736
16.11	-244.00000	-218.52145	-192.03359	-164.44835	-135.66192	-105.55028	-73.96274	-40.71195	-5.55597	31.84603	72.08274
17.11	-178.00000	-154.22850	-129.56827	-103.94259	-77.26178	-49.41989	-20.28995	10.28277	42.49082	76.57939	112.86391
17.10	-178.00000	-154.22850	-129.56827	-103.94259	-77.26178	-49.41989	-20.28995	10.28280	42.49126	76.58428	112.90713
18.10	-108.00000	-86.02981	-63.27922	-39.68133	-15.15840	10.38079	37.04462	64.96366	94.29796	125.24796	158.07094
18.9	-108.00000	-86.02981	-63.27922	-39.68133	-15.15840	10.38079	37.04462	64.96366	94.29799	125.24828	158.07446
19.9	-34.00000	-13.92676	6.82782	28.32189	50.62273	73.80897	97.97348	123.22736	149.70554	177.57490	207.04646
19.8	-34.00000	-13.92676	6.82782	28.32189	50.62273	73.80897	97.97348	123.22736	149.70554	177.57492	207.04669
20.8	44.00000	62.07961	80.74855	100.05695	120.06269	140.83318	162.44779	185.00101	208.60696	233.40563	259.57249
20.7	44.00000	62.07961	80.74855	100.05695	120.06269	140.83318	162.44779	185.00101	208.60696	233.40569	259.57250
21.7	126.00000	141.98850	158.47965	175.51612	193.14709	211.42975	230.43122	250.23124	270.92573	292.63188	315.49546
21.6	126.00000	141.98850	158.47965	175.51612	193.14709	211.42975	230.43122	250.23124	270.92573	292.63188	315.49546
22.6	212.00000	225.79928	240.01856	254.69343	269.86489	285.58053	301.89616	318.87792	336.60522	355.17479	374.70650
22.5	212.00000	225.79928	240.01856	254.69343	269.86489	285.58053	301.89616	318.87792	336.60522	355.17479	374.70650
23.5	302.00000	313.51148	325.36327	337.58420	350.20743	363.27142	376.82125	390.91027	405.60244	420.97552	437.12571
23.4	302.00000	313.51148	325.36327	337.58420	350.20743	363.27142	376.82125	390.91027	405.60244	420.97552	437.12571
24.4	396.00000	405.12470	414.51219	424.18471	434.16786	444.49128	455.18972	466.30424	477.88406	489.98895	502.69273
24.3	396.00000	405.12470	414.51219	424.18471	434.16786	444.49128	455.18972	466.30424	477.88406	489.98895	502.69273
25.3	494.00000	500.63862	507.46402	514.49199	521.74070	529.23122	536.98820	545.04078	553.42386	562.17980	571.36089
25.2	494.00000	500.63862	507.46402	514.49199	521.74070	529.23122	536.98820	545.04078	553.42386	562.17980	571.36089
26.2	596.00000	600.05301	604.21773	608.50362	612.92153	617.48406	622.20594	627.10460	632.20088	637.52007	643.09340
26.1	596.00000	600.05301	604.21773	608.50362	612.92153	617.48406	622.20594	627.10460	632.20088	637.52007	643.09340
27.1	702.00000	703.36764	704.77247	706.21762	707.70672	709.24395	710.83422	712.48331	714.19818	715.98722	717.86083
27.0	702.00000	703.36764	704.77247	706.21762	707.70672	709.24395	710.83422	712.48331	714.19818	715.98722	717.86083

J = 27

0.27	-756.00000	-744.24835	-739.17039	-735.28284	-732.01028	-729.13049	-726.52961	-724.14002	-721.91770	-719.83206	-717.86083
1.27	-754.00000	-744.24739	-739.17038	-735.28284	-732.01028	-729.13049	-726.52961	-724.14002	-721.91770	-719.83206	-717.86083
1.26	-754.00000	-721.96561	-706.69848	-695.05953	-685.27669	-676.67706	-668.91688	-661.79232	-655.17075	-648.96011	-643.09340
2.26	-748.00000	-721.92723	-706.69803	-695.05952	-685.27669	-676.67706	-668.91688	-661.79232	-655.17075	-648.96011	-643.09340
2.25	-748.00000	-702.63261	-676.73309	-657.34032	-641.09397	-626.83965	-613.99506	-602.21645	-591.28062	-581.03290	-571.36089
3.25	-738.00000	-702.03291	-676.72042	-657.33994	-641.09396	-626.83965	-613.99506	-602.21645	-591.28062	-581.03290	-571.36089
3.24	-738.00000	-688.05307	-649.69608	-622.33058	-599.60273	-579.72253	-561.84403	-546.47451	-530.29586	-516.08839	-502.69273
4.24	-724.00000	-684.03872	-649.49652	-622.32192	-599.60231	-579.72251	-561.84403	-545.47451	-530.29586	-516.08839	-502.69273
4.23	-724.00000	-677.45516	-626.83869	-590.39566	-561.00590	-535.46718	-512.56889	-491.64665	-472.27831	-454.17434	-437.12571
5.23	-706.00000	-665.91822	-625.04993	-590.26877	-560.99764	-535.46664	-512.56886	-491.64666	-472.27831	-454.17434	-437.12571
5.22	-706.00000	-664.39142	-610.17141	-562.52125	-525.65558	-494.27880	-466.31324	-440.83916	-417.30833	-395.35205	-374.70650
6.22	-684.00000	-645.16865	-602.27987	-561.33583	-525.54380	-494.26936	-466.31249	-440.83911	-417.30833	-395.35205	-374.70650
6.21	-684.00000	-644.99902	-596.27016	-541.01565	-494.45716	-456.51462	-423.28767	-393.19855	-365.49341	-339.70187	-315.49546
7.21	-658.00000	-620.50386	-578.66236	-534.83052	-493.43427	-456.39609	-423.27568	-393.19745	-365.49332	-339.70186	-315.49546
7.20	-658.00000	-620.49230	-577.44773	-524.80076	-469.72643	-423.08549	-383.86641	-348.94317	-316.98349	-287.33234	-259.57250
8.20	-628.00000	-591.72479	-551.83932	-508.50649	-464.12827	-422.04541	-383.72598	-348.92700	-316.98185	-287.33219	-259.57249
8.19	-628.00000	-591.72425	-551.70202	-505.82678	-451.42250	-396.34864	-349.01900	-308.47426	-272.00659	-238.39684	-207.04669
9.19	-594.00000	-558.89714	-520.88647	-479.63901	-435.53290	-390.70108	-347.84788	-308.29667	-271.98416	-238.39441	-207.04646
9.18	-594.00000	-558.89712	-520.87589	-479.25162	-431.67655	-376.55864	-321.19763	-272.86211	-231.00057	-193.13461	-158.07446
10.18	-556.00000	-522.07830	-485.76389	-446.76058	-404.79617	-360.29301	-315.07221	-271.46004	-230.76808	-193.10328	-158.07094
10.17	-556.00000	-522.07830	-485.76329	-446.72325	-404.16235	-355.79688	-300.49166	-244.67718	-195.17324	-152.02947	-112.90713
11.17	-514.00000	-481.30136	-446.58889	-409.63988	-370.15963	-327.90957	-283.25754	-237.73865	-193.43869	-151.72147	-112.86391
11.16	-514.00000	-481.30136	-446.58887	-409.63721	-370.09106	-327.12869	-278.63215	-223.48568	-167.19123	-116.45741	-72.08274
12.16	-468.00000	-436.58571	-403.44760	-368.41226	-331.25186	-291.67822	-249.45780	-204.85961	-159.16397	-114.28697	-71.67736
12.15	-468.00000	-436.58571	-403.44760	-368.41212	-331.24635	-291.58863	-248.64589	-200.48798	-145.79035	-89.10628	-37.16473
13.15	-418.00000	-387.94332	-356.39310	-323.20809	-288.21047	-251.17140	-211.80632	-169.86736	-125.50900	-79.78105	-34.46433
13.14	-418.00000	-387.94332	-356.39310	-323.20808	-288.21013	-251.16373	-211.71118	-169.11408	-121.62585	-67.63954	-10.73911
14.14	-364.00000	-335.38194	-305.45897	-274.11241	-241.19755	-206.53400	-169.89208	-130.98635	-89.54385	-45.60265	0.00000
14.13	-364.00000	-335.38194	-305.45897	-274.11241	-241.19753	-206.53349	-169.88372	-130.89837	-88.89891	-42.31006	10.73911
14.12	-310.00000	-284.16402	-257.19684	-228.99706	-199.44244	-168.38275	-135.62722	-100.91496	-63.81604	-23.40464	22.14330
15.12	-252.00000	-227.68046	-202.37047	-175.98303	-148.41510	-119.54275	-89.21419	-57.23941	-23.37795	12.65721	51.10498
15.11	-252.00000	-227.68046	-202.37047	-175.98303	-148.41510	-119.54274	-89.21401	-57.23700	-23.35396	12.83771	52.15115
16.11	-190.00000	-167.28826	-143.70830	-119.18485	-93.62974	-66.93832	-38.98462	-9.61414	21.36670	54.20455	89.20505
16.10	-190.00000	-167.28826	-143.70830	-119.18485	-93.62974	-66.93832	-38.98461	-9.61399	21.36851	54.22162	89.33267
17.10	-124.00000	-102.98964	-81.21956	-58.62447	-35.12840	-10.64197	14.94128	41.75009	69.94298	99.71960	131.33668
17.9	-124.00000	-102.98964	-81.21956	-58.62447	-35.12840	-10.64197	14.94128	41.75009	69.94309	99.72084	131.34818
18.9	-54.00000	-34.78620	-14.91093	5.68234	27.05909	49.29593	72.48350	96.73045	122.16909	148.96359	177.32248
18.8	-54.00000	-34.78620	-14.91093	5.68234	27.05909	49.29593	72.48350	96.73045	122.16910	148.96366	177.32327
19.8	20.00000	37.32087	55.21266	73.72399	92.91099	112.83911	133.58548	155.24203	177.91992	201.75585	226.92133
19.7	20.00000	37.32087	55.21266	73.72399	92.91099	112.83911	133.58548	155.24203	177.91992	201.75585	226.92198
20.7	98.00000	113.33067	129.14749	145.49177	162.41109	179.96082	198.20603	217.22400	237.10780	257.97123	279.96695

20.6	98.00000	113.33067	129.14749	145.49177	162.41109	179.96082	198.20603	217.22400	237.10780	257.97123	279.95605
21.6	180.00000	193.24250	206.89072	220.97904	235.54708	250.64086	266.31433	282.63146	299.66910	317.52088	336.30295
21.5	180.00000	193.24250	206.89072	220.97904	235.54708	250.64086	266.31433	282.63146	299.66910	317.52088	336.30295
22.5	266.00000	277.05584	288.44013	300.18067	312.30949	324.86371	337.88687	351.43049	365.55634	380.33957	395.87314
22.4	266.00000	277.05584	288.44013	300.18067	312.30949	324.86371	337.88687	351.43049	365.55634	380.33957	395.87314
23.4	356.00000	364.77027	373.79399	383.09263	392.69086	402.61730	412.90543	423.59491	434.73321	446.37801	458.60056
23.3	356.00000	364.77027	373.79399	383.09263	392.69086	402.61730	412.90543	423.59491	434.73321	446.37801	458.60056
24.3	450.00000	456.38544	462.95094	469.71173	476.68533	483.89205	491.35566	499.10426	507.17149	515.59821	524.43483
24.2	450.00000	456.38544	462.95094	469.71173	476.68533	483.89205	491.35566	499.10426	507.17149	515.59821	524.43483
25.2	548.00000	551.90109	555.90985	560.03539	564.28817	568.68035	573.22611	577.94224	582.84885	587.97031	593.33671
25.1	548.00000	551.90109	555.90985	560.03539	564.28817	568.68035	573.22611	577.94224	582.84885	587.97031	593.33671
26.1	650.00000	651.31700	652.66984	654.06154	655.49558	656.97601	658.50756	660.09579	661.74741	663.47052	665.27512
26.0	650.00000	651.31700	652.66984	654.06154	655.49558	656.97601	658.50756	660.09579	661.74741	663.47052	665.27512

J = 28

0.28	-812.00000	-799.80011	-794.53743	-790.50789	-787.11559	-784.13029	-781.43400	-778.95668	-776.65269	-774.49034	-772.44656
1.28	-810.00000	-799.79947	-794.53743	-790.50789	-787.11559	-784.13029	-781.43400	-778.95668	-776.65269	-774.49034	-772.44656
1.27	-810.00000	-776.60808	-760.79569	-748.73212	-738.59072	-729.67500	-721.62893	-714.24140	-707.37501	-700.93439	-694.85014
2.27	-804.00000	-776.58106	-760.79544	-748.73211	-738.59072	-729.67500	-721.62893	-714.24140	-707.37501	-700.93439	-694.85014
2.26	-804.00000	-756.26535	-729.54281	-709.45079	-692.60994	-677.83063	-664.51083	-652.29487	-640.95173	-630.32130	-620.28718
3.26	-794.00000	-755.81494	-729.53518	-709.45059	-692.60994	-677.83063	-664.51083	-652.29487	-640.95173	-630.32130	-620.28718
3.25	-794.00000	-740.48253	-701.14477	-672.85441	-649.30540	-628.69560	-610.15527	-593.17593	-577.42891	-562.68707	-548.78561
4.25	-780.00000	-737.13593	-701.01679	-672.84975	-649.30521	-628.69559	-610.15527	-593.17593	-577.42891	-562.68707	-548.78561
4.24	-780.00000	-729.30755	-676.62444	-639.25808	-608.86291	-582.40133	-558.66038	-536.95963	-516.86454	-498.07660	-480.38004
5.24	-762.00000	-718.71037	-675.36507	-639.18531	-608.85888	-582.40110	-558.66036	-536.95963	-516.86454	-498.07660	-480.38004
5.23	-762.00000	-716.65318	-658.17407	-609.02836	-571.58157	-539.13289	-510.15790	-483.74409	-459.33312	-436.54682	-415.11390
6.23	-740.00000	-697.96446	-651.77528	-608.68407	-571.52298	-539.12863	-510.15760	-483.74407	-459.33312	-436.54682	-415.11390
6.22	-740.00000	-697.70942	-643.92024	-585.46508	-538.14180	-499.18699	-464.83445	-433.66192	-404.93269	-378.17138	-353.04271
7.22	-714.00000	-673.38760	-627.91932	-580.95817	-537.55302	-499.12944	-464.82943	-433.66151	-404.93267	-378.17138	-353.04271
7.21	-714.00000	-673.36862	-626.06254	-567.98899	-510.48360	-463.22469	-422.99202	-386.90276	-353.79692	-323.04802	-294.23879
8.21	-684.00000	-644.68016	-601.22579	-554.12045	-506.72357	-462.66681	-422.92830	-386.89643	-353.79637	-323.04798	-294.23879
8.20	-684.00000	-644.67918	-600.98962	-549.97981	-490.21695	-433.13624	-385.30789	-343.77910	-306.11933	-271.31123	-238.79902
9.20	-650.00000	-611.90169	-570.46499	-525.35223	-477.39934	-429.56756	-384.71585	-343.70330	-306.11110	-271.31046	-238.79896
9.19	-650.00000	-611.90165	-570.44497	-524.65624	-471.32261	-410.89889	-353.71164	-305.00891	-262.22694	-223.15865	-186.85810
10.19	-612.00000	-575.11741	-535.49242	-492.77159	-446.72936	-398.29144	-350.01187	-304.33507	-262.13315	-223.14785	-186.85706
10.18	-612.00000	-575.11741	-535.49117	-492.69668	-445.53779	-390.97732	-330.26631	-272.62257	-222.89765	-178.93481	-138.61737
11.18	-570.00000	-534.36572	-496.42619	-455.91417	-412.48300	-365.97644	-317.26435	-268.56489	-222.09960	-178.81704	-138.60336
11.17	-570.00000	-534.36572	-496.42613	-455.90827	-412.33676	-364.42806	-309.40297	-248.58591	-190.30035	-139.49291	-94.44034
12.17	-524.00000	-489.66911	-453.36568	-414.88423	-373.94934	-330.22726	-283.57985	-234.75716	-185.70660	-138.53152	-94.29316
12.16	-524.00000	-489.66911	-453.36568	-414.88387	-373.93625	-330.02342	-281.87113	-226.90845	-166.13710	-107.15361	-55.26532
13.16	-474.00000	-441.04146	-406.37305	-369.82907	-331.19697	-290.19927	-246.50902	-199.96991	-151.18856	-101.88668	-54.10883
13.15	-474.00000	-441.04146	-406.37305	-369.82905	-331.19607	-290.17970	-246.27693	-198.27517	-143.75153	-83.19029	-23.55191
14.15	-420.00000	-388.49174	-355.48749	-320.84889	-284.40493	-245.93883	-205.17160	-161.77464	-115.55232	-66.96127	-17.52895
14.14	-420.00000	-388.49174	-355.48749	-320.84889	-284.40487	-245.93737	-205.14852	-161.54331	-113.99085	-60.17868	0.00000
15.14	-362.00000	-332.02595	-300.73482	-268.00840	-233.70418	-197.64694	-159.61590	-119.32857	-76.44716	-30.72515	17.52895
15.13	-362.00000	-332.02595	-300.73482	-268.00840	-233.70418	-197.64685	-159.61412	-119.30533	-76.23672	-29.35847	23.55191
16.13	-300.00000	-271.64827	-242.13268	-211.35083	-179.18122	-145.47751	-110.05998	-72.70263	-33.11619	9.05295	54.10883
16.12	-300.00000	-271.64827	-242.13268	-211.35083	-179.18122	-145.47751	-110.05987	-72.70081	-33.09518	9.23266	55.26532
17.12	-234.00000	-207.36167	-179.69353	-150.90616	-120.89460	-89.53405	-56.67391	-22.12885	14.33460	53.01658	94.29316
17.11	-234.00000	-207.36167	-179.69353	-150.90616	-120.89460	-89.53405	-56.67390	-22.12873	14.33624	53.03419	94.44034
18.10	-164.00000	-139.16828	-113.42634	-86.69583	-58.88543	-29.88751	0.42639	32.21206	65.66213	101.02049	138.60336
18.10	-164.00000	-139.16828	-113.42634	-86.69583	-58.88543	-29.88751	0.42639	32.21207	65.66223	101.02184	138.61737
19.10	-90.00000	-67.06971	-43.33775	-18.73553	6.81654	33.41171	61.16049	90.19567	120.67943	152.81384	186.85706
19.9	-90.00000	-67.06971	-43.33775	-18.73553	6.81654	33.41171	61.16049	90.19567	120.67943	152.81392	186.85810
20.9	-12.00000	8.93284	30.56723	52.96299	76.18924	100.32672	125.47063	151.73469	179.25675	208.20678	238.79896
20.8	-12.00000	8.93284	30.56723	52.96299	76.18924	100.32672	125.47063	151.73469	179.25675	208.20678	238.79902
21.8	70.00000	88.85844	108.28481	128.39078	149.21600	170.82989	193.31409	216.76576	241.30208	267.06663	294.23879
21.7	70.00000	88.85844	108.28481	128.39078	149.21600	170.82989	193.31409	216.76576	241.30208	267.06663	294.23879
22.7	156.00000	172.64637	189.81200	207.54095	225.88398	244.90009	264.65855	285.24156	306.74794	329.29835	353.04271
22.6	156.00000	172.64637	189.81200	207.54095	225.88398	244.90009	264.65855	285.24156	306.74794	329.29835	353.04271
23.6	246.00000	260.35609	275.14651	290.40807	306.18314	322.52093	339.47908	357.12594	375.54349	394.83159	415.11391
23.5	246.00000	260.35609	275.14651	290.40807	306.18314	322.52093	339.47908	357.12594	375.54349	394.83159	415.11391
24.5	340.00000	351.96713	364.28647	376.98785	390.10558	403.67947	417.75614	432.39078	447.64953	463.61281	480.38004
24.4	340.00000	351.96713	364.28647	376.98785	390.10558	403.67947	417.75614	432.39078	447.64953	463.61281	480.38004
25.4	438.00000	447.47913	457.23040	467.27684	477.64494	488.36541	499.47421	511.01386	523.03532	535.60043	548.78561
25.3	438.00000	447.47913	457.23040	467.27684	477.64494	488.36541	499.47421	511.01386	523.03532	535.60043	548.78561
26.3	540.00000	546.89181	553.97711	561.27227	568.79610	576.57044	584.62081	592.97740	601.67636	610.76157	620.28718
26.2	540.00000	546.89181	553.97711	561.27227	568.79610	576.57044	584.62081	592.97740	601.67636	610.76157	620.28718
27.2	646.00000	650.20493	654.52561	658.97185	663.55489	668.28778	673.18580	678.26698	683.55294	689.06988	694.85014
27.1	646.00000	650.20493	654.52561	658.97185	663.55489	668.28778	673.18580	678.26698	683.55294	689.06988	694.85014
28.1	756.00000	757.41828	758.87510	760.37371	761.91786	763.51189	765.16088	766.87084	768.64895	770.50394	772.44656
28.0	756.00000	757.41828	758.87510	760.37371	761.91786	763.51189	765.16088	766.87084	768.64895	770.50394	772.44656

$I=29$

0.29	-870.00000	-857.35199	-851.90451	-847.73296	-844.22091	-841.13009	-838.33841	-835.77334	-833.38768	-831.14862	-829.03228
1.29	-868.00000	-857.35156	-851.90451	-847.73296	-844.22091	-841.13009	-838.33841	-835.77334	-833.38768	-831.14862	-829.03228
1.28	-868.00000	-833.25314	-816.89338	-804.40499	-793.90497	-784.67309	-776.34110	-768.69057	-761.57935	-754.90873	-748.60692
2.28	-862.00000	-833.23420	-816.89324	-804.40499	-793.90497	-784.67309	-776.34110	-768.69057	-761.57935	-754.90873	-748.60692
2.27	-862.00000	-811.92071	-784.35590	-763.56271	-746.12690	-730.82234	-717.02716	-704.37373	-692.62319	-681.60997	-671.21367
3.27	-852.00000	-811.58545	-784.35132	-763.56262	-746.12690	-730.82234	-717.02716	-704.37373	-692.62319	-681.60997	-671.21367
3.26	-852.00000	-794.92619	-754.61577	-725.38416	-701.01141	-679.67101	-660.46826	-642.87869	-626.56300	-611.28657	-596.87912
4.26	-838.00000	-792.18025	-754.53456	-725.38168	-701.01132	-679.67101	-660.46826	-642.87869	-626.56300	-611.28657	-596.87912
4.25	-838.00000	-783.01954	-728.50628	-690.14763	-658.73019	-631.34183	-606.75641	-584.27601	-563.45339	-543.98087	-525.63590
5.25	-820.00000	-773.39358	-727.63790	-690.10644	-658.72823	-631.34173	-606.75641	-584.27601	-563.45339	-543.98087	-525.63590
5.24	-820.00000	-770.68186	-708.16425	-658.45906	-619.54464	-586.00363	-556.01326	-528.65676	-503.36370	-479.74599	-457.52464
6.24	-798.00000	-752.62448	-703.12238	-658.00256	-619.51444	-586.00174	-556.01315	-528.65675	-503.36370	-479.74599	-457.52464
6.23	-798.00000	-752.24838	-693.18094	-632.07582	-583.98133	-543.91165	-508.40674	-476.14192	-446.38397	-418.64981	-392.59662
7.23	-772.00000	-728.13752	-678.91710	-628.92430	-583.65161	-543.88427	-508.40467	-476.14178	-446.38396	-418.64981	392.59662
7.22	-772.00000	-728.10694	-676.17440	-612.79314	-553.54381	-505.56454	-464.19130	-426.89956	-392.63462	-360.78105	-330.91781
8.22	-742.00000	-699.50917	-652.31348	-601.38192	-551.14344	-505.27496	-464.16310	-426.89713	-392.63443	-360.78104	-330.91781
8.21	-742.00000	-699.50747	-651.91855	-595.29796	-530.67417	-472.35663	-423.86199	-381.18651	-342.28422	-306.25924	-272.57506
9.21	-708.00000	-666.78561	-621.75475	-572.60180	-520.82617	-470.23481	-423.57430	-381.15512	-342.28127	-306.25900	-272.57504
9.20	-708.00000	-666.78554	-621.71790	-571.39942	-511.84997	-446.92814	-388.79133	-339.50841	-295.59383	-255.25330	-217.68536
10.20	-670.00000	-630.03986	-586.94935	-540.31302	-490.03458	-437.75238	-386.71365	-339.19971	-295.55735	-255.24069	-217.68606
10.19	-670.00000	-630.03986	-586.94684	-540.16792	-487.90516	-426.75525	-361.70115	-303.27061	-253.08894	-208.02924	-166.42021
11.19	-628.00000	-589.31629	-548.00510	-503.74632	-456.14601	-405.24338	-352.61514	-301.09560	-252.74252	-207.98611	-166.41594
11.18	-628.00000	-589.31629	-548.00497	-503.73371	-455.84731	-402.36405	-340.44942	-275.24038	-216.24318	-165.13811	-119.04704
12.18	-582.00000	-544.64088	-505.03499	-462.93903	-418.02132	-369.91725	-318.71563	-265.85376	-213.87333	-164.74132	-118.99630
12.17	-582.00000	-544.64088	-505.03499	-462.93818	-417.99155	-369.47660	-315.38352	-253.22832	-187.84049	-128.14265	-76.14537
13.17	-532.00000	-496.02963	-458.11144	-418.05143	-375.59549	-330.40950	-282.14583	-230.88206	-177.89285	-125.51088	-75.69073
13.16	-532.00000	-496.02963	-458.11143	-418.05139	-375.59321	-330.36193	-281.61248	-227.38893	-165.34787	-99.80293	-39.37308
14.16	-478.00000	-443.49286	-407.28003	-369.20070	-329.05295	-286.57619	-241.43474	-193.28213	-142.14795	-89.14224	-36.44538
14.15	-478.00000	-443.49286	-407.28003	-369.20069	-329.05281	-286.57224	-241.37460	-192.71411	-138.72151	-77.05193	-11.41584
15.15	-420.00000	-387.03749	-352.57069	-316.46275	-278.54686	-238.61500	-196.40085	-151.56425	-103.74627	-52.90772	0.00000
15.14	-420.00000	-387.03749	-352.57069	-316.46275	-278.54686	-238.61474	-196.39563	-151.49899	-103.19129	-49.69489	11.41584
16.14	-358.00000	-326.66833	-294.00381	-259.88807	-224.17954	-186.70601	-147.25326	-105.54794	-61.24090	-13.94964	36.44539
16.13	-358.00000	-326.66833	-294.00381	-259.88807	-224.17954	-186.70600	-147.25290	-105.54216	-61.17704	-13.43804	39.37308
17.13	-292.00000	-262.38876	-231.59376	-199.51151	-166.01985	-130.97258	-94.19164	-55.45536	-14.48069	29.09608	75.69073
17.12	-292.00000	-262.38876	-231.59376	-199.51151	-166.01985	-130.97258	-94.19162	-55.45495	-14.47501	29.15433	76.14537
18.12	-222.00000	-194.20126	-165.35088	-135.35789	-104.11586	-71.49873	-37.35514	-1.50005	36.29777	76.33488	118.99630
18.11	-222.00000	-194.20126	-165.35088	-135.35789	-104.11586	-71.49873	-37.35514	-1.50003	36.29817	76.34001	119.04704
19.11	-148.00000	-122.10767	-95.28282	-67.44538	-38.50218	-8.34370	23.16040	56.16758	90.87152	127.51593	166.41584
19.10	-148.00000	-122.10767	-95.28282	-67.44538	-38.50218	-8.34370	23.16040	56.16758	90.87154	127.51629	166.42021
20.10	-70.00000	-46.10936	-21.39533	4.21248	30.79560	58.44940	87.28674	117.44291	149.08263	182.41038	217.68606
20.9	-70.00000	-46.10938	-21.39533	4.21248	30.79560	58.44940	87.28674	117.44291	149.08263	182.41041	217.68636
21.9	12.00000	33.79257	56.30720	79.60538	103.75817	128.84842	154.97379	182.25076	210.82027	240.85574	272.57504
21.8	12.00000	33.79257	56.30720	79.60538	103.75817	128.84842	154.97379	182.25076	210.82027	240.85574	272.57506
22.8	98.00000	117.59734	137.82138	158.72536	180.37069	202.82883	226.18378	250.53540	276.00403	302.73693	330.91781
22.7	98.00000	117.59734	137.82138	158.72536	180.37069	202.82883	226.18378	250.53540	276.00403	302.73693	330.91781
23.7	188.00000	205.30429	223.14454	241.56619	260.62161	280.37166	300.88773	322.25452	344.57382	367.96980	392.59662
23.6	188.00000	205.30429	223.14454	241.56619	260.62161	280.37166	300.88773	322.25452	344.57382	367.96980	392.59662
24.6	282.00000	296.91291	312.27454	328.12291	344.50178	361.46195	379.06295	397.37530	416.48363	436.49090	457.52464
24.5	282.00000	296.91291	312.27454	328.12291	344.50178	361.46195	379.06295	397.37530	416.48363	436.49090	457.52464
25.5	380.00000	392.42278	405.20970	418.39159	432.00391	446.08781	460.69147	475.87192	491.69750	508.25127	525.63590
25.4	380.00000	392.42278	405.20970	418.39159	432.00391	446.08781	460.69147	475.87192	491.69750	508.25127	525.63590
26.4	482.00000	491.83357	501.94863	512.36901	523.12210	534.23966	545.75888	557.72375	570.18693	583.21239	596.87912
26.3	482.00000	491.83357	501.94863	512.36901	523.12210	534.23966	545.75888	557.72375	570.18693	583.21239	596.87912
27.3	588.00000	595.14500	602.49020	610.05256	617.85153	625.90969	634.25347	642.91411	651.92899	661.34350	671.21367
27.2	588.00000	595.14500	602.49020	610.05256	617.85153	625.90969	634.25347	642.91411	651.92899	661.34350	671.21367
28.2	698.00000	702.35685	706.83350	711.44008	716.18825	721.09151	726.16566	731.42938	736.90502	742.61972	748.60692
28.1	698.00000	702.35685	706.83350	711.44008	716.18825	721.09151	726.16566	731.42938	736.90502	742.61972	748.60692
29.1	812.00000	813.46892	814.97773	816.52980	818.12900	819.77982	821.48754	823.25836	825.09972	827.02065	829.03228
29.0	812.00000	813.46892	814.97773	816.52980	818.12900	819.77982	821.48754	823.25836	825.09972	827.02065	829.03228

J = 30

0.30	-930.00000	-916.90397	-911.27162	-906.95806	-903.32626	-900.12992	-897.24282	-894.59002	-892.12268	-889.80691	-887.61802
1.30	-928.00000	-916.90368	-911.27162	-906.95806	-903.32626	-900.12992	-897.24282	-894.59002	-892.12268	-889.80691	-887.61802
1.29	-928.00000	-891.90020	-874.99148	-862.07811	-851.21940	-841.67133	-833.05338	-825.13983	-817.78375	-810.88313	-804.36375
2.29	-922.00000	-891.88698	-874.99140	-862.07811	-851.21940	-841.67133	-833.05338	-825.13983	-817.78375	-810.88313	-804.36375
2.28	-922.00000	-869.59492	-841.17163	-819.67590	-801.64472	-785.81470	-771.54399	-758.45297	-746.29495	-734.89887	-724.14035
3.28	-912.00000	-869.34736	-841.16891	-819.67585	-801.64472	-785.81470	-771.54399	-758.45297	-746.29495	-734.89887	-724.14035
3.27	-912.00000	-851.39781	-810.10334	-779.91871	-754.72029	-732.64848	-712.78280	-694.58264	-677.69801	-661.88678	-646.97317
4.27	-898.00000	-849.17905	-810.05228	-779.91739	-754.72025	-732.64848	-712.78280	-694.58264	-677.69801	-661.88678	-646.97317
4.26	-898.00000	-838.61427	-782.46996	-743.05702	-710.60581	-682.28774	-656.85639	-633.59537	-612.04451	-591.88688	-572.89311
5.26	-880.00000	-829.97413	-781.88175	-743.03398	-710.60488	-682.28770	-656.85639	-633.59537	-612.04451	-591.88688	-572.89311
5.25	-880.00000	-826.47548	-760.20561	-709.58205	-669.53474	-634.88788	-603.87770	-575.57607	-549.39927	-524.94895	-501.93827
6.25	-858.00000	-809.14921	-756.34577	-709.30752	-669.51939	-634.88705	-603.87766	-575.57606	-549.39927	-524.94895	-501.93827
6.24	-858.00000	-808.60499	-744.12335	-680.89471	-631.92988	-590.67405	-553.99948	-520.63588	-489.84545	-461.13585	-434.15626
7.24	-832.00000	-784.75157	-731.67213	-678.77178	-631.74941	-590.66125	-553.99865	-520.63583	-489.84544	-461.13585	-434.15626
7.23	-832.00000	-784.70337	-727.76023	-659.38091	-598.91732	-550.04037	-507.44286	-468.92575	-433.49242	-400.52868	-369.60761
8.23	-802.00000	-756.20990	-705.10229	-650.33470	-597.44983	-549.89408	-507.43065	-468.92484	-433.49236	-400.52867	-369.60761
8.22	-802.00000	-756.20699	-704.46009	-641.82552	-573.06691	-513.98758	-464.59051	-420.66501	-380.48955	-343.23474	-308.37084
9.22	-768.00000	-723.54737	-674.74972	-621.40048	-565.89047	-512.78759	-464.45515	-420.65234	-380.48852	-343.23467	-308.37083
9.21	-768.00000	-723.54724	-674.68374	-619.40650	-553.41394	-485.03353	-426.39196	-376.23377	-331.05534	-289.40153	-250.55056
10.21	-730.00000	-686.84447	-640.12910	-589.37643	-534.74585	-478.79124	-425.29157	-376.09768	-331.04158	-289.40036	-250.55048
10.20	-730.00000	-686.84447	-640.12420	-589.10485	-531.14648	-463.41240	-395.32009	-336.57069	-285.57216	-239.24675	-196.29163
11.20	-688.00000	-646.15212	-601.32123	-553.12502	-501.14072	-445.77020	-389.46920	-335.48274	-285.42849	-239.23152	-196.29031
11.19	-688.00000	-646.15212	-601.32095	-553.09901	-500.55627	-440.78066	-372.18418	-304.14441	-244.99088	-193.15697	-145.80999
12.19	-642.00000	-601.50022	-558.45201	-512.56733	-463.44991	-410.74235	-354.95243	-298.35853	-243.86462	-193.00182	-145.79323
12.18	-642.00000	-601.50022	-558.45200	-512.56543	-463.38492	-409.83835	-348.98453	-279.98564	-211.80756	-152.10717	-99.49576
13.18	-592.00000	-552.90714	-511.60535	-467.86775	-421.39043	-371.77693	-318.71280	-262.71797	-205.88597	-150.91411	-99.32811
13.17	-592.00000	-552.90714	-511.60535	-467.86764	-421.38493	-371.66677	-317.56062	-256.19807	-187.05994	-118.63520	-58.35009
14.17	-538.00000	-500.38472	-460.83412	-419.16172	-375.12916	-328.42315	-278.64825	-225.50468	-169.46936	-112.47020	-57.08161
14.16	-538.00000	-500.38472	-460.83412	-419.16171	-375.12879	-328.41298	-278.50002	-224.20599	-162.75418	-93.65054	-24.94909
15.16	-480.00000	-443.94090	-406.17289	-366.53809	-324.84159	-280.83632	-234.20115	-184.53700	-131.53453	-75.59764	-18.51113
15.15	-480.00000	-443.94090	-406.17289	-366.53809	-324.84157	-280.83558	-234.18673	-184.36506	-130.18486	-68.94427	0.00000
16.15	-418.00000	-383.58116	-347.64513	-310.05565	-270.64831	-229.22078	-185.51757	-139.20834	-89.88338	-37.20503	18.51113
16.14	-418.00000	-383.58116	-347.64513	-310.05565	-270.64831	-229.22073	-185.51646	-139.19113	-89.70276	-35.87527	24.94909
17.14	-352.00000	-319.30939	-285.26734	-249.75477	-212.63019	-173.72288	-132.82274	-89.66450	-43.90538	4.88303	57.08161
17.13	-352.00000	-319.30939	-285.26734	-249.75477	-212.63019	-173.72288	-132.82267	-89.66314	-43.88710	5.06064	58.35009
18.13	-282.00000	-251.12842	-219.05141	-185.66413	-150.84328	-114.44205	-76.28285	-36.14640	6.24485	51.25092	99.32811
18.12	-282.00000	-251.12842	-219.05141	-185.66413	-150.84328	-114.44205	-76.28284	-36.14632	6.24632	51.26887	99.49576
19.12	-208.00000	-179.04034	-149.00610	-117.80462	-85.32775	-51.44781	16.01209	21.16514	60.31439	101.72920	145.79323
19.11	-208.00000	-179.04034	-149.00610	-117.80462	-85.32775	-51.44781	-16.01209	21.16515	60.31449	101.73064	145.80999
20.11	-130.00000	-103.04675	-75.13800	-46.19185	-16.11319	15.20958	47.90900	82.14464	118.11201	156.05575	196.29031
20.10	-130.00000	-103.04675	-75.13800	-46.19185	-16.11319	15.20958	47.90900	82.14464	118.11201	156.05585	196.29163
21.10	-48.00000	-23.14885	2.54789	29.16237	56.77813	85.49280	115.42170	146.70285	179.50390	214.03227	250.55048
21.9	-48.00000	-23.14885	2.54789	29.16237	56.77813	85.49280	115.42170	146.70285	179.50390	214.03227	250.55056
22.9	38.00000	60.65242	84.04765	108.24889	133.32915	159.37348	186.48205	214.77421	244.39417	275.51905	308.37083
22.8	38.00000	60.65242	84.04765	108.24889	133.32915	159.37348	186.48205	214.77421	244.39417	275.51905	308.37084
23.8	128.00000	148.35632	169.35824	191.06058	213.52656	236.82971	261.05639	286.30924	312.71182	340.41522	369.60761
23.7	128.00000	148.35632	169.35824	191.06058	213.52656	236.82971	261.05639	286.30924	312.71182	340.41522	369.60761
24.7	222.00000	239.96225	258.47722	277.59177	297.35989	317.84428	339.11850	361.26976	384.40286	408.64553	434.15626
24.6	222.00000	239.96225	258.47722	277.59177	297.35989	317.84428	339.11850	361.26976	384.40286	408.64553	434.15626
25.6	320.00000	335.46976	351.40266	367.83794	384.82076	402.40352	420.64764	439.62584	459.42538	480.15239	501.93827
25.5	320.00000	335.46976	351.40266	367.83794	384.82076	402.40352	420.64764	439.62584	459.42538	480.15239	501.93827
26.5	422.00000	434.87845	448.13298	461.79542	475.90241	490.49642	505.62720	521.35362	537.74623	554.89074	572.89311
26.4	422.00000	434.87845	448.13298	461.79542	475.90241	490.49642	505.62720	521.35362	537.74623	554.89074	572.89311
27.4	528.00000	538.18801	548.66688	559.46121	570.59932	582.11402	594.04372	606.43386	619.33885	632.82477	646.97317
27.3	528.00000	538.18801	548.66688	559.46121	570.59932	582.11402	594.04372	606.43386	619.33885	632.82477	646.97317
28.3	638.00000	645.39819	653.00331	660.83286	668.90697	677.24899	685.88620	694.85089	704.18171	713.92557	724.14035
28.2	638.00000	645.39819	653.00331	660.83286	668.90697	677.24899	685.88620	694.85089	704.18171	713.92557	724.14035
29.2	752.00000	756.50877	761.14138	765.90832	770.82162	775.89525	781.14554	786.59180	792.25714	798.16959	804.36375
29.1	752.00000	756.50877	761.14138	765.90832	770.82162	775.89525	781.14554	786.59180	792.25714	798.16959	804.36375
30.1	870.00000	871.51957	873.08036	874.68588	876.34013	878.04776	879.81420	881.64588	883.55050	885.53737	887.61802
30.	870.00000	871.51957	873.08036	874.68588	876.34013	878.04776	879.81420	881.64588	883.55050	885.53737	887.61802

J = 31

0.31	-992.00000	-978.45603	-972.63876	-968.18318	-964.43162	-961.12975	-958.14724	-955.40670	-952.85769	-950.46520	-948.20375
1.31	-990.00000	-978.45583	-972.63876	-968.18318	-964.43162	-961.12975	-958.14724	-955.40670	-952.85769	-950.46520	-948.20375
1.30	-990.00000	-952.54883	-935.08994	-921.75147	-910.53399	-900.66969	-891.76576	-883.58917	-875.98821	-868.85757	-862.12061
2.30	-984.00000	-952.53963	-935.08989	-921.75146	-910.53399	-900.66969	-891.76576	-883.58917	-875.98821	-868.85757	-862.12061
2.29	-984.00000	-929.28451	-899.98951	-877.79019	-859.16331	-842.80763	-828.06126	-814.53256	-801.96698	-790.18798	-779.06719
3.29	-974.00000	-929.10301	-899.98790	-877.79016	-859.16331	-842.80763	-828.06126	-814.53256	-801.96698	-790.18798	-779.06719
3.28	-974.00000	-909.90636	-867.60334	-836.45724	-810.43165	-787.62775	-767.09870	-748.28764	-730.83383	-714.48762	-699.06771
4.28	-960.00000	-908.13933	-867.57151	-836.45655	-810.43164	-787.62775	-767.09870	-748.28764	-730.83383	-714.48762	-699.06771
4.27	-960.00000	-896.11624	-838.49956	-797.98136	-764.48842	-735.23834	-708.95981	-684.91734	-662.63763	-641.79444	-622.15150
5.27	-942.00000	-888.45901	-838.10716	-797.96861	-764.48798	-735.23833	-708.95981	-684.91734	-662.63763	-641.79444	-622.15150
5.26	-942.00000	-884.03759	-814.34333	-762.77224	-721.54533	-685.78337	-653.74993	-624.50113	-597.43920	-572.15522	-548.35442
6.26	-920.00000	-867.53996	-811.46914	-762.60989	-721.53763	-685.78301	-653.74991	-624.50112	-597.43920	-572.15522	-548.35442
6.25	-920.00000	-866.76703	-796.82733	-731.92255	-681.95458	-639.46504	-601.60913	-567.14170	-535.31568	-505.62847	-477.72085
7.25	-894.00000	-843.22781	-786.20426	-730.53784	-681.85771	-639.45915	-601.60879	-567.14168	-535.31568	-505.62847	-477.72085
7.24	-894.00000	-843.15310	-780.81720	-707.91764	-646.55804	-596.60877	-552.73367	-512.97598	-476.36715	-442.28873	-410.30664
8.24	-864.00000	-814.78032	-759.59504	-701.02688	-645.69210	-596.53655	-552.72848	-512.97565	-476.36713	-442.28873	-410.30664
8.23	-864.00000	-814.77545	-758.57974	-689.66296	-617.62604	-557.94140	-507.43499	-462.19606	-420.72754	-382.23315	-346.18326
9.23	-830.00000	-782.18542	-729.44435	-671.76997	-612.67223	-557.28927	-507.37300	-462.19106	-420.72719	-382.23313	-346.18325
9.22	-830.00000	-782.18519	-729.32921	-668.60336	-596.25089	-525.49769	-466.38387	-415.10553	-368.58542	-325.59241	-285.44439
10.22	-792.00000	-745.53000	-695.02586	-639.95668	-580.91388	-521.52380	-465.82712	-415.04741	-368.58037	-325.59203	-285.44437
10.21	-792.00000	-745.52999	-695.01656	-639.46539	-575.18256	-501.33874	-431.46707	-372.34798	-320.23945	-272.55138	-228.21674
11.21	-750.00000	-704.87220	-656.36994	-604.03881	-547.46836	-487.64294	-427.98364	-371.83189	-320.18205	-272.54618	-228.21635
11.20	-750.00000	-704.87220	-656.36936	-603.98690	-546.37407	-479.62520	-405.16816	-335.73167	-276.32068	-223.40454	-174.68061
12.20	-704.00000	-660.24629	-613.61301	-563.75922	-510.21797	-452.71451	-392.41584	-332.47704	-275.81752	-223.34648	-174.67528
12.19	-704.00000	-660.24629	-613.61299	-563.75507	-510.08161	-450.95953	-382.65545	-307.92943	-238.60238	-178.77673	-125.12526
13.19	-654.00000	-611.67329	-566.85173	-519.27010	-468.56514	-414.27900	-356.23440	-295.64578	-235.43307	-178.27354	-125.06651
13.18	-654.00000	-611.67329	-566.85173	-519.26984	-468.55243	-414.03562	-353.90606	-284.70547	-209.84048	-140.42806	-80.16919
14.18	-600.00000	-559.16673	-516.14721	-470.72552	-422.62017	-371.45522	-316.78388	-258.47885	-197.72929	-137.27310	-79.66394
14.17	-600.00000	-559.16673	-516.14721	-470.72550	-422.61924	-371.43023	-316.43799	-255.73361	-186.08851	-111.14284	-41.56270
15.17	-542.00000	-502.73566	-461.53922	-418.22903	-372.57751	-324.29096	-272.98355	-218.21188	-159.85870	-99.05363	-38.40676
16.16	-542.00000	-502.73566	-461.53922	-418.22903	-372.57745	-324.28894	-272.94579	-217.78661	-156.85931	-87.07299	-12.08768
16.16	-480.00000	-442.38632	-403.05472	-361.84894	-318.57848	-273.00572	-224.82555	-173.64088	-119.00042	-60.76741	0.00000
16.15	-480.00000	-442.38632	-403.05472	-361.84894	-318.57848	-273.00558	-224.82231	-173.59270	-118.52512	-57.64648	12.08768
17.15	-414.00000	-378.12315	-340.71259	-301.63193	-260.71788	-217.77158	-172.54516	-124.72077	-73.88597	-19.56932	38.40676
17.14	-414.00000	-378.12315	-340.71259	-301.63193	-260.71788	-217.77158	-172.54493	-124.71648	-73.83104	-19.07007	41.56270
18.14	-344.00000	-309.94938	-274.52644	-237.61099	-199.06097	-158.70607	-116.33842	-71.69837	-24.45235	25.83357	79.66394
18.13	-344.00000	-309.94938	-274.52644	-237.61099	-199.06097	-158.70607	-116.33841	-71.69806	-24.44737	25.89170	80.16919
19.13	-270.00000	-237.86740	-204.50625	-169.81013	-133.65426	-95.89071	-56.34136	-14.78789	29.04374	75.50730	125.06651
19.12	-270.00000	-237.86740	-204.50625	-169.81013	-133.65426	-95.89071	-56.34136	-14.78787	29.04411	75.51260	125.12526
20.12	-192.00000	-161.87899	-130.65955	-98.24719	-64.53187	-29.38400	7.35095	45.86012	86.37449	129.18612	174.67528
20.11	-192.00000	-161.87899	-130.65955	-98.24719	-64.53187	-29.38400	7.35095	45.86012	86.37451	129.18651	174.68061
21.11	-110.00000	-81.98556	-52.99206	-22.93573	8.28061	40.77081	74.66979	110.13963	147.37822	186.63211	228.21635
21.10	-110.00000	-81.98556	-52.99206	-22.93573	8.28061	40.77081	74.66979	110.13963	147.37822	186.63214	228.21674
22.10	-24.00000	1.81184	28.49179	56.11384	84.76361	114.54102	145.56402	177.97351	211.94034	247.67534	285.44437
22.9	-24.00000	1.81184	28.49179	56.11384	84.76361	114.54102	145.56402	177.97351	211.94034	247.67534	285.44439
23.9	66.00000	89.51237	113.78850	138.89335	164.90188	191.90141	219.99467	249.30397	279.97691	312.19453	346.18325
23.8	66.00000	89.51237	113.78850	138.89335	164.90188	191.90141	219.99467	249.30397	279.97691	312.19453	346.18326
24.8	160.00000	181.11535	202.89533	225.39635	248.68345	272.83224	297.93150	324.08668	351.42463	380.10034	410.30664
24.7	160.00000	181.11535	202.89533	225.39635	248.68345	272.83224	297.93150	324.08668	351.42463	380.10034	410.30664
25.7	258.00000	276.62024	295.81004	315.61767	336.09874	357.31783	379.35065	402.28699	426.23465	451.32498	477.72085
25.6	258.00000	276.62024	295.81004	315.61767	336.09874	357.31783	379.35065	402.28699	426.23465	451.32498	477.72085
26.6	360.00000	376.02662	392.53085	409.55313	427.14003	445.34557	464.23305	483.87741	504.36855	525.81579	548.35442
26.5	360.00000	376.02662	392.53085	409.55313	427.14003	445.34557	464.23305	483.87741	504.36855	525.81579	548.35442
27.5	466.00000	479.33412	493.05628	507.19933	521.80104	536.90525	552.56326	568.83581	585.79563	603.53112	622.15150
27.4	466.00000	479.33412	493.05628	507.19933	521.80104	536.90525	552.56326	568.83581	585.79563	603.53112	622.15150
28.4	576.00000	586.54246	597.38514	608.55345	620.07660	631.98847	644.32870	657.14418	670.49106	684.43751	699.06771
28.3	576.00000	586.54246	597.38514	608.55345	620.07660	631.98847	644.32870	657.14418	670.49106	684.43751	699.06771
29.3	690.00000	697.65138	705.51641	713.61317	721.96244	730.58831	739.51897	748.78775	758.43454	768.50777	779.06719
29.2	690.00000	697.65138	705.51641	713.61317	721.96244	730.58831	739.51897	748.78775	758.43454	768.50777	779.06719
30.2	808.00000	812.66069	817.44927	822.37656	827.45500	832.69900	838.12543	843.75424	849.60927	855.71949	862.12061
30.1	808.00000	812.66069	817.44927	822.37656	827.45500	832.69900	838.12543	843.75424	849.60927	855.71949	862.12061
31.1	930.00000	931.57021	933.18300	934.84197	936.55127	938.31570	940.14087	942.03341	944.00127	946.05409	948.20375
31.0	930.00000	931.57021	933.18300	934.84197	936.55127	938.31570	940.14087	942.03341	944.00127	946.05409	948.20375

J=32

0.32	-1056.00000	-1042.00814	-1036.00595	-1031.40832	-1027.53699	-1024.12959	-1021.05168	-1018.22338	-1015.59270	-1013.12350	-1010.78[illegible]
1.32	-1054.00000	-1042.00802	-1036.00595	-1031.40832	-1027.53699	-1024.12959	-1021.05168	-1018.22338	-1015.59270	-1013.12350	-1010.78[illegible]
1.31	-1054.00000	-1015.19868	-997.12870	-983.42502	-971.84873	-961.66816	-952.47822	-944.03857	-936.19272	-928.83206	-921.87751
2.31	-1048.00000	-1015.19231	-997.18867	-983.42502	-971.84873	-961.66816	-952.47822	-944.03857	-936.19272	-928.83206	-921.87751
2.30	-1048.00000	-990.98648	-960.80917	-937.90544	-918.68258	-901.80107	-886.57892	-872.61246	-859.63925	-847.47728	-835.99[illegible]
3.30	-1038.00000	-990.85426	-960.80822	-937.90543	-918.68258	-901.80107	-886.57892	-872.61246	-859.63925	-847.47728	-835.99[illegible]
3.29	-1038.00000	-970.45620	-927.11280	-894.99917	-868.14521	-844.60861	-823.41580	-803.99357	-785.97038	-769.08902	-753.16[illegible]
4.29	-1024.00000	-969.06760	-927.09311	-894.99881	-868.14520	-844.60861	-823.41580	-803.99357	-785.97038	-769.08902	-753.16[illegible]
4.28	-1024.00000	-955.55086	-896.58045	-854.91732	-820.37697	-790.19303	-763.06625	-738.24160	-715.23251	-693.70336	-673.41[illegible]
5.28	-1006.00000	-948.85573	-896.32211	-854.91053	-820.37676	-790.19303	-763.06625	-738.24160	-715.23251	-693.70336	-673.41[illegible]
5.27	-1006.00000	-943.37733	-870.60085	-818.01111	-775.57208	-738.68840	-705.62890	-675.43120	-647.48292	-621.36440	-596.77[illegible]
6.27	-984.00000	-927.79891	-868.51445	-817.91650	-775.56826	-738.68825	-705.62890	-675.43120	-647.48292	-621.36440	-596.77[illegible]
6.26	-984.00000	-926.72134	-851.37750	-785.13201	-734.03332	-690.27863	-651.23303	-615.65772	-582.79349	-552.12681	-523.28976
7.26	-958.00000	-903.56452	-842.53613	-784.25289	-733.98220	-690.27596	-651.23289	-615.65772	-582.79349	-552.12681	-523.28976
7.25	-958.00000	-903.45072	-835.36718	-758.54666	-696.40303	-645.24211	-600.05536	-559.04633	-521.25631	-486.05946	-453.01363
8.25	-928.00000	-875.21834	-815.79797	-753.50800	-695.90660	-645.20716	-600.05320	-559.04621	-521.25630	-486.05946	-453.01363
8.24	-928.00000	-875.21035	-814.23844	-738.95271	-664.49702	-604.12579	-552.35978	-505.76812	-462.99259	-423.25092	-386.00985
9.24	-894.00000	-842.69810	-785.83389	-723.74104	-661.24829	-603.78258	-552.33206	-505.76619	-462.99247	-423.25092	-386.00985
9.23	-894.00000	-842.69769	-785.63792	-718.93705	-640.64192	-568.44025	-508.64310	-456.07704	-408.16834	-363.81825	-322.36382
10.23	-856.00000	-806.09516	-751.63360	-692.05358	-628.60432	-566.05557	-508.37147	-456.05290	-408.16653	-363.81811	-322.36308
10.22	-856.00000	-806.09515	-751.61637	-691.19490	-620.02369	-540.96612	-470.23588	-410.44054	-357.02962	-307.92212	-262.18534
11.22	-814.00000	-765.47549	-713.14631	-656.47660	-595.14291	-530.96851	-468.29645	-410.20571	-357.00741	-307.92039	-262.18522
11.21	-814.00000	-765.47549	-713.14516	-656.37620	-593.18721	-519.02147	-439.99711	-370.08216	-310.02437	-255.80122	-205.63157
12.21	-768.00000	-720.87823	-670.51411	-616.50419	-558.31082	-495.86928	-431.25926	-368.38567	-309.81008	-255.78027	-205.62935
12.20	-768.00000	-720.87823	-670.51405	-616.49543	-558.03565	-492.66192	-416.65360	-337.83823	-268.30879	-207.88778	-152.93208
13.20	-718.00000	-672.32736	-623.84740	-572.25009	-517.10211	-457.89958	-394.77237	-329.87070	-266.75334	-207.68691	-152.91228
13.19	-718.00000	-672.32736	-623.84740	-572.24949	-517.07381	-457.38658	-390.40673	-313.30703	-234.67592	-165.28948	-104.50538
14.19	-664.00000	-619.83826	-573.21660	-523.88528	-471.51161	-415.64697	-355.82542	-292.29513	-227.19052	-163.82721	-104.31412
14.18	-664.00000	-619.83826	-573.21660	-523.88525	-471.50933	-415.58822	-355.06215	-286.98938	-209.25653	-130.75192	-61.40781
15.18	-606.00000	-563.42122	-518.66738	-471.52989	-421.74306	-368.95735	-312.71395	-252.57280	-188.83911	-123.60167	-60.02585
15.17	-606.00000	-563.42122	-518.66738	-471.52989	-421.74291	-368.95211	-312.62005	-251.58739	-182.83497	-104.74340	-26.33576
16.17	-544.00000	-503.08333	-460.23059	-415.26312	-367.96048	-318.04350	-265.14738	-208.80197	-148.57528	-84.78757	-19.48391
16.16	-544.00000	-503.08333	-460.23059	-415.26312	-367.96047	-318.04312	-265.13841	-208.67481	147.41494	-78.29037	0.00000
17.16	-478.00000	-438.82964	-397.92777	-355.13879	-310.27480	-263.10441	-213.33494	-160.58519	-104.36839	-44.24218	19.48391
17.15	-478.00000	-438.82964	-397.92777	-355.13879	-310.27480	-263.10439	-213.33425	-160.57250	-104.21405	-42.95399	26.33576
18.15	-408.00000	-370.66379	-331.77441	-291.19480	-248.76191	-204.27871	-157.50222	-108.12462	-55.74488	0.14848	60.02585
18.14	-408.00000	-370.66379	-331.77441	-291.19480	-248.76191	-204.27870	-157.50217	-108.12360	-55.72907	0.32294	61.40781
19.14	-334.00000	-298.58850	-261.78190	-223.45862	-183.47554	-141.66195	-97.81082	-51.66586	-2.90106	48.90996	104.31412
19.13	-334.00000	-298.58850	-261.78190	-223.45862	-183.47554	-141.66195	-97.81082	-51.66579	-2.89976	48.92808	104.50538
20.13	-256.00000	-222.60581	-187.95876	-151.95063	-114.45495	-75.32218	-34.37306	8.61098	53.90226	101.84950	152.91228
20.12	-256.00000	-222.60581	-187.95876	-151.95063	-114.45495	-75.32218	-34.37306	8.61099	53.90234	101.85101	152.93201
21.12	-174.00000	-142.71729	-110.31150	-76.68626	-41.72947	-5.30939	32.73065	72.57977	114.47037	158.69451	205.62935
21.11	-174.00000	-142.71729	-110.31150	-76.68626	-41.72947	-5.30939	32.73065	72.57977	114.47038	158.69462	205.63157
22.11	-88.00000	-58.92414	-28.84518	2.32260	34.67851	68.33877	103.44088	140.14970	178.66597	219.23886	262.18522
22.10	-88.00000	-58.92414	-28.84518	2.32260	34.67851	68.33877	103.44088	140.14970	178.66597	219.23887	262.18534
23.10	2.00000	28.77268	56.43627	85.06668	114.75160	145.59338	177.71263	211.25330	246.38967	283.33629	322.36308
23.9	2.00000	28.77268	56.43627	85.06668	114.75160	145.59338	177.71263	211.25330	246.38967	283.33630	322.36302
24.9	96.00000	120.37240	145.52971	171.53864	198.47654	226.43183	255.51106	285.83916	317.56724	350.88043	386.00985
24.8	96.00000	120.37240	145.52971	171.53864	198.47614	226.43183	255.51106	285.83916	317.56724	350.88043	386.00985
25.8	194.00000	215.87443	238.43262	261.73260	285.84123	310.83622	336.80880	363.86726	392.14180	421.79139	453.01363
25.7	194.00000	215.87443	238.43262	261.73260	285.84123	310.83622	336 80880	363.86726	392.14180	421.79139	453.01363
26.7	296.00000	315.27826	335.14297	355.64384	376.83809	398.79218	421.58402	445.30596	470.06884	496.00767	523.28976
26.6	296.00000	315.27826	335.14297	355.64384	376.83809	398.79218	421.58402	445.30596	470.06884	496.00767	523.28976
27.6	402.00000	418.58350	435.65909	453.26846	471.45957	490.28805	509.81910	530.12989	551.31296	573.48086	596.77278
27.5	402.00000	418.58350	435.65909	453.26846	471.45957	490.28805	509.81910	530.12989	551.31296	573.48086	596.77278
28.5	512.00000	525.78980	539.97962	554.60330	569.69980	585.31429	601.49964	618.31843	635.84562	654.17229	673.41094
28.4	512.00000	525.78980	539.97962	554.60330	569.69980	585.31429	601.49964	618.31843	635.84562	654.17229	673.41094
29.4	626.00000	636.89691	648.10341	659.64571	671.55394	683.86301	696.61381	709.85468	723.64352	738.05060	753.16269
29.3	626.00000	636.89691	648.10341	659.64571	671.55394	683.86301	696.61381	709.85468	723.64352	738.05060	753.16265
30.3	744.00000	751.90457	760.02952	768.39350	777.01793	785.92767	795.15178	804.72466	814.68744	825.09007	835.99417
30.2	744.00000	751.90457	760.02952	768.39350	777.01793	785.92767	795.15178	804.72466	814.68744	825.09007	835.99417
31.2	866.00000	870.81261	875.75715	880.84480	886.08838	891.50276	897.10533	902.91668	908.96142	915.26941	921.87751
31.1	866.00000	870.81261	875.75715	880.84480	886.08838	891.50276	897.10533	902.91668	908.96142	915.26941	921.87751
32.1	992.00000	993.62085	995.28563	996.99806	998.76241	1000.58364	1002.46753	1004.42094	1006.45205	1008.57081	1010.78949
32.0	992.00000	993.62085	995.28563	996.99806	998.76241	1000.58364	1002.46753	1004.42094	1006.45205	1008.57081	1010.78949

J = 33

0.33	-1122.00000	-1107.56032	-1101.37313	-1096.63348	-1092.64238	-1089.12945	-1085.95612	-1083.04007	-1080.32771	-1077.78180	-1075.37585
1.33	-1120.00000	-1107.56025	-1101.37313	-1096.63348	-1092.64238	-1089.12945	-1085.95612	-1083.04007	-1080.32771	-1077.78180	-1075.37525
1.32	-1120.00000	-1079.84951	-1061.28774	-1047.09875	-1035.16360	-1024.66674	-1015.19077	-1006.48803	-998.39729	-990.80658	-983.63444
2.32	-1114.00000	-1079.84510	-1061.28772	-1047.09875	-1035.16360	-1024.66674	-1015.19077	-1006.48805	-998.39729	-990.80658	-983.63444
2.31	-1114.00000	-1054.69833	-1023.63033	-1000.02156	-980.20246	-962.79497	-947.09693	-932.69263	-919.31173	-906.76675	-894.92129
3.31	-1104.00000	-1054.60257	-1023.62977	-1000.02155	-980.20246	-962.79497	-947.09693	-932.69263	-919.31173	-906.76675	-894.92129
3.30	-1104.00000	-1033.04782	-988.62961	-955.54401	-927.86070	-903.59089	-881.73398	-861.70033	-843.10757	-825.69093	-809.25806
4.30	-1090.00000	-1031.96972	-988.61751	-955.54383	-927.86070	-903.59089	-881.73398	-861.70033	-843.10757	-825.69093	-809.25806
4.29	-1090.00000	-1016.94369	-956.70052	-913.86259	-878.27066	-847.15131	-819.17536	-793.56789	-769.82896	-747.61349	-726.67131
5.29	-1072.00000	-1011.17221	-956.53239	-913.85879	-878.27057	-847.15131	-819.17536	-793.56789	-769.82896	-747.61349	-726.67131
5.28	-1072.00000	-1004.50887	-928.98196	-875.28566	-831.61200	-793.60165	-759.51377	-728.36567	-699.53000	-672.57614	-647.19310
6.28	-1050.00000	-989.92919	-927.50129	-875.23123	-831.61013	-793.60159	-759.51376	-728.36567	-699.53000	-672.57614	-647.19310
6.27	-1050.00000	-988.45461	-907.85875	-840.48606	-788.15156	-743.11072	-702.86913	-666.18259	-632.27792	-600.63014	-570.86246
7.27	-1024.00000	-965.76051	-900.69230	-839.94038	-788.12499	-743.10953	-702.86908	-666.18259	-632.27792	-600.63014	-570.86246
7.26	-1024.00000	-965.58982	-891.45599	-811.36819	-748.39572	-695.92303	-649.40228	-607.13577	-568.15790	-531.83942	-497.72753
8.26	-994.00000	-957.52186	-873.72115	-807.82619	-748.11786	-695.90641	-649.40139	-607.13572	-568.15790	-531.83942	-497.72753
8.25	-994.00000	-957.50896	-871.39622	-789.86262	-713.72412	-652.46895	-599.34388	-551.37544	-507.28046	-466.28523	-427.84863
9.25	-960.00000	-905.08369	-843.91489	-777.35274	-711.68705	-652.29305	-599.33113	-551.37271	-507.28042	-466.28523	-427.84863
9.24	-960.00000	-905.08298	-843.58943	-770.39993	-686.87953	-613.83698	-553.08061	-499.12092	-449.79375	-404.07327	-361.30265
10.24	-922.00000	-868.53862	-809.94619	-745.67360	-677.89375	-612.47401	-552.95200	-499.11112	-449.79311	-404.07323	-361.30265
10.23	-922.00000	-868.53859	-809.91505	-744.22530	-665.79430	-582.69918	-511.53938	-450.73788	-395.90792	-345.34551	-298.18997
11.23	-880.00000	-827.96092	-771.64517	-710.42838	-644.19392	-575.86535	-510.51560	-450.63461	-395.89956	-345.34494	-298.18995
11.22	-880.00000	-827.96092	-771.64293	-710.24012	-640.87090	-559.26763	-477.17523	-407.04995	-345.96487	-290.30329	-238.64579
12.22	-834.00000	-783.39517	-729.15119	-670.79119	-607.71879	-540.26926	-471.64710	-406.21629	-345.87709	-290.29597	-238.64530
12.21	-834.00000	-783.39517	-729.15106	-670.77325	-607.18471	-534.78753	-451.47015	-370.31593	-300.72278	-239.27144	-182.86204
13.21	-784.00000	-734.86860	-682.58901	-626.79875	-566.98339	-502.63445	-434.42933	-365.60817	-300.00806	-239.19472	-182.85565
13.20	-784.00000	-734.86860	-682.58900	-626.79741	-566.92267	-501.60428	-426.90094	-342.70329	-282.28201	-192.95576	-131.14651
14.20	-730.00000	-682.39868	-632.03951	-578.63381	-521.78803	-460.97336	-395.77831	-327.10140	-258.12524	-192.32627	-131.07929
14.19	-730.00000	-682.39868	-632.03951	-578.63373	-521.78268	-460.84118	-394.19070	-317.82578	-253.18531	-153.32329	-84.15721
15.19	-672.00000	-625.99703	-577.55500	-526.43470	-472.32587	-414.81220	-353.36050	-287.63762	-218.67356	-149.57900	-83.60010
15.18	-672.00000	-625.99703	-577.55500	-526.43470	-472.32549	-414.79918	-353.13829	-285.31002	-207.98429	-123.12829	-43.73506
16.18	-610.00000	-565.67171	-519.17068	-470.29511	-418.78416	-364.31540	-306.45082	-244.65244	-178.63985	-109.51801	-40.35002
16.17	-610.00000	-565.67171	-519.17068	-470.29511	-418.78414	-364.31437	-306.42723	-244.33599	-176.03261	-97.69924	-12.75499
17.17	-544.00000	-501.42841	-456.91107	-410.27099	-361.29239	-309.70610	-255.16597	-197.21556	-135.30587	-69.18265	0.00000
17.16	-544.00000	-501.42841	-456.91107	-410.27099	-361.29239	-309.70604	-255.16596	-197.18013	-134.90049	-66.16307	12.75499
18.16	-474.00000	-433.27125	-390.79374	-346.41174	-299.93871	-251.14715	-199.75303	-145.39073	-87.57963	-25.74929	40.35002
18.15	-474.00000	-433.27125	-390.79374	-346.41174	-299.93871	-251.14715	-199.75289	-145.38757	-87.53260	-25.26441	43.73506
19.15	-400.00000	-361.20531	-320.83160	-278.74672	-234.78514	-188.75053	-140.40275	-89.44092	-35.47644	22.00218	83.60010
19.14	-400.00000	-361.20531	-320.83160	-278.74672	-234.78514	-188.75053	-140.40274	-89.44069	-35.47210	22.05979	84.15721
20.14	-322.00000	-285.22689	-247.03433	-207.29913	-165.87672	-122.59535	-77.24785	-29.57993	20.73054	74.09946	131.07929
20.13	-322.00000	-285.22689	-247.03433	-207.29913	-165.87672	-122.59535	-77.24785	-29.57953	20.73086	74.10488	131.14651
21.13	-240.00000	-205.34375	-169.40929	-132.08652	-93.24701	-52.73951	-10.38248	34.04315	80.80964	130.26269	182.85565
21.12	-240.00000	-205.34375	-169.40929	-132.08652	-93.24701	-52.73951	-10.38248	34.04315	80.80966	130.26310	182.86204
22.12	-154.00000	-121.55527	-87.96219	-53.12237	-16.92154	20.77433	60.12437	101.32012	144.59608	190.24553	238.64530
22.11	-154.00000	-121.55527	-87.96219	-53.12237	-16.92154	20.77433	60.12437	101.32012	144.59608	190.24556	238.64579
23.11	-64.00000	-33.86252	-2.69749	29.58280	63.07990	97.91247	134.22075	172.17259	211.97192	253.87177	298.18995
23.10	-64.00000	-33.86252	-2.69749	29.58280	63.07990	97.91247	134.22075	172.17259	211.97192	253.87177	298.18997
24.10	30.00000	57.73563	86.38126	116.02069	146.74178	178.64930	211.86665	246.54094	282.85002	321.01251	361.30265
24.9	30.00000	57.73563	86.38126	116.02069	146.74178	178.64930	211.86665	246.54094	282.85002	321.01251	361.30265
25.4	128.00000	153.23251	179.27123	206.18464	234.05173	262.96441	293.03071	324.37905	357.16414	391.97531	427.84863
25.8	128.00000	153.23251	179.27123	206.18464	234.05173	262.96441	293.03071	324.37905	357.16414	391.97531	427.84863
26.8	230.00000	252.63355	275.97010	300.06928	324.99979	350.84148	377.68802	405.65058	434.86277	465.48760	497.72753
26.7	230.00000	252.63355	275.97010	300.06928	324.99979	350.84148	377.68802	405.65058	434.86277	465.48760	497.72753
27.7	336.00000	355.93630	376.47601	397.67024	419.57787	442.26725	465.81847	490.32646	515.90514	542.69320	570.86246
27.6	336.00000	355.93630	376.47601	397.67024	419.57787	442.26725	465.81847	490.32646	515.90514	542.69320	570.86246
28.6	446.00000	463.14059	480.78739	498.98592	517.77933	537.23090	557.40571	578.38317	600.25848	623.14741	647.19310
28.5	446.00000	463.14059	480.78739	498.98592	517.77933	537.23090	557.40571	578.38317	600.25848	623.14741	647.19310
29.5	560.00000	574.24549	588.90298	604.00734	619.59868	635.72350	652.43628	669.80144	687.89615	706.81417	726.67131
29.4	560.00000	574.24549	588.90298	604.00734	619.59868	635.72350	652.43628	669.80144	687.89615	706.81417	726.67131
30.4	678.00000	689.25136	700.82170	712.73800	725.05132	737.73763	750.89903	764.56535	778.79619	793.66398	809.25806
30.3	678.00000	689.25136	700.82170	712.73800	725.05132	737.73763	750.89903	764.56535	778.79619	793.66398	809.25806
31.3	800.00000	808.15776	816.54264	825.17383	834.07343	843.26705	852.78464	862.66163	872.94042	883.67248	894.92129
31.2	800.00000	808.15776	816.54264	825.17383	834.07343	843.26705	852.78464	862.66163	872.94042	883.67248	894.92129
32.2	926.00000	950.96453	956.06504	941.31304	946.72176	952.30652	958.08524	964.07914	970.31359	976.81956	983.63444
32.1	926.00000	950.96453	956.06504	941.31304	946.72176	952.30652	958.08524	964.07914	970.31359	976.81956	983.63444
33.1	1056.00000	1057.67149	1059.38826	1061.15415	1062.97355	1064.85158	1066.79420	1068.80847	1070.90283	1073.08754	1075.37585
33.0	1056.00000	1057.67149	1059.38826	1061.15415	1062.97355	1064.85158	1066.79420	1068.80847	1070.90283	1073.08754	1075.37585

J = 34

0.34	-1190.00000	-1175.11254	-1168.74035	-1163.85865	-1159.74777	-1156.12931	-1152.86056	-1149.85677	-1147.06274	-1144.44011	-1141.96098
1.34	-1188.00000	-1175.11248	-1168.74035	-1163.85865	-1159.74777	-1156.12931	-1152.86056	-1149.85677	-1147.06274	-1144.44011	-1141.96098
1.33	-1188.00000	-1146.50112	-1127.38702	-1112.77265	-1100.47859	-1089.66540	-1079.90338	-1070.93756	-1062.60190	-1054.78114	-1047.39139.
2.33	-1182.00000	-1146.49809	-1127.38702	-1112.77265	-1100.47859	-1089.66540	-1079.90338	-1070.93756	-1062.60190	-1054.78114	-1047.39139
2.32	-1182.00000	-1120.41805	-1088.45279	-1064.13844	-1043.72289	-1025.78927	-1009.61526	-994.77304	-980.98441	-968.05637	-955.84853
3.32	-1172.00000	-1120.34905	-1088.45246	-1064.13844	-1043.72289	-1025.78927	-1009.61526	-994.77304	-980.98441	-968.05637	-955.84853
3.31	-1172.00000	-1097.67895	-1052.15227	-1018.09141	-989.57791	-964.57443	-942.05311	-921.40783	-902.24534	-884.29329	-867.35377
4.31	-1158.00000	-1096.85094	-1052.14488	-1018.09131	-989.57791	-964.57442	-942.05311	-921.40783	-902.24534	-884.29329	-867.35377
4.30	-1158.00000	-1080.31938	-1018.85032	-974.81553	-938.16885	-906.11277	-877.28683	-850.89599	-826.42681	-803.52470	-781.93252
5.30	-1140.00000	-1075.41660	-1018.74202	-974.81348	-938.16880	-906.11276	-877.28683	-850.89599	-826.42681	-803.52470	-781.93252
5.29	-1140.00000	-1067.45055	-989.47684	-934.58688	-889.66293	-850.52206	-815.40380	-783.30403	-753.58003	-725.79016	-699.61516
6.29	-1118.00000	-1053.93487	-988.44646	-934.55593	-889.66202	-850.52204	-815.40380	-783.30403	-753.58003	-725.79016	-699.61516
6.28	-1118.00000	-1051.95447	-966.34988	-897.94960	-844.29980	-797.95834	-756.51581	-718.71518	-683.76814	-651.13787	-620.43849
7.28	-1092.00000	-1029.81416	-960.69828	-897.61727	-844.28617	-797.95781	-756.51579	-718.71518	-683.76814	-651.13787	-620.43849
7.27	-1092.00000	-1029.56287	-949.14875	-866.42816	-802.49329	-748.64043	-700.77033	-657.23592	-617.07027	-579.62745	-544.44749
8.27	-1062.00000	-1001.68872	-933.37854	-864.02566	-802.34089	-748.63265	-700.76997	-657.23590	-617.07027	-579.62745	-544.44749
8.26	-1062.00000	-1001.66824	-930.01877	-842.57152	-765.27549	-702.92190	-648.37196	-599.00650	-553.58782	-511.33380	-471.69796
9.26	-1028.00000	-969.34040	-903.68574	-832.65073	-764.04492	-702.83377	-648.36673	-599.00622	-553.58781	-511.33380	-471.69796
9.25	-1028.00000	-969.33919	-903.15826	-823.04475	-735.22837	-661.59410	599.63952	-544.22038	-493.45433	-446.35308	-402.26026
10.25	-990.00000	-932.85897	-869.95751	-800.83127	-728.86405	-660.84484	-599.58017	-544.21649	-493.45411	-446.35307	-402.26026
10.24	-990.00000	-932.85891	-869.90255	-798.47891	-712.71679	-626.83152	-555.23423	493.17285	-436.85354	-384.81212	-336.22490
11.24	-948.00000	-892.32737	-831.86108	-765.88637	-694.66784	-622.45221	-554.71592	493.12873	-436.85047	-384.81195	-336.22489
11.23	-948.00000	-892.32736	-831.85681	-765.54398	-689.32390	-600.77415	-516.98457	446.44535	-384.06231	-326.88525	-273.71153
12.23	-902.00000	-847.79617	-789.51994	-726.60882	-658.44036	-586.00343	-513.73610	446.05400	-384.02751	-326.88276	-273.71139
12.22	-902.00000	-847.79617	-789.51967	-726.57316	-657.44441	-577.28727	487.71446	405.61722	-335.60663	-272.83298	-214.88465
13.22	-852.00000	-799.29623	-743.07306	-682.90654	-618.19151	-548.49758	475.34410	-403.05566	-335.29438	-272.80475	-214.88265
13.21	-852.00000	-799.29623	-743.07305	-682.90366	-618.06584	-546.53332	463.45467	373.71392	-292.88312	-223.13734	-159.98864
14.21	-798.00000	-746.84730	-692.61302	-634.96346	-573.43295	-507.41230	436.67990	-363.09248	-290.77622	-222.88110	-159.96571
14.20	-798.00000	-746.84730	-692.61301	-634.96327	-573.42081	-507.12740	433.58686	-348.46171	-258.91823	-179.04999	-109.46593
15.20	-740.00000	-690.46252	-638.19960	-582.93720	-524.31267	461.83076	-394.89789	-323.47357	-249.61905	-177.27721	-109.25484
15.19	-740.00000	-690.46252	-638.19960	-582.93719	-524.31173	461.79977	-394.39928	-319.23438	-232.70306	-143.50987	-64.44055
16.19	-678.00000	-630.15096	-579.87285	-526.93364	471.03873	411.80115	-348.70192	-281.16680	-209.29604	-135.28478	-62.94371
16.18	-678.00000	-630.15096	-579.87285	-526.93364	471.03867	411.79846	-348.64281	-280.42519	-203.97563	-116.46719	-27.71271
17.18	-612.00000	-565.91902	-517.66060	-467.02397	413.76161	-357.56029	-298.00974	-234.56796	-166.67360	-94.53267	-20.44804
17.17	-612.00000	-565.91902	-517.66060	467.02397	413.76161	-357.56010	-298.00419	-234.47432	-165.68071	-88.21386	0.00000
18.17	-542.00000	-497.77138	-451.58275	-403.25782	-352.58364	-299.29780	-243.06792	-183.45887	-119.90193	-51.83687	20.44804
18.16	-542.00000	-497.77138	-451.58275	-403.25782	-352.58364	-299.29779	-243.06750	-183.44955	-119.77056	-50.59373	27.71271
19.16	-468.00000	-425.71148	-381.65389	-335.67089	-287.57631	-237.14486	-184.09820	-128.08264	-68.63415	-5.14982	62.94371
19.15	-468.00000	-425.71148	-381.65389	-335.67089	-287.57631	-237.14486	-184.09817	-128.08188	-68.62055	-4.97939	54.44055
20.15	-390.00000	-349.74191	-307.88494	-264.28955	218.79122	-171.19341	-121.25732	-68.68643	-13.10191	45.99569	109.25484
20.14	-390.00000	-349.74191	-307.88494	-264.28955	218.79122	-171.19341	-121.25732	-68.68638	-13.10076	46.01384	109.46593
21.14	-308.00000	-269.86466	-230.28423	-189.13367	-146.26669	-101.51004	-54.65562	-5.44904	46.42782	101.38461	159.96571
21.13	-308.00000	-269.86466	-230.28423	-189.13367	-146.26669	-101.51004	-54.65562	-5.44905	46.42790	101.38617	159.98864
22.13	-222.00000	-186.08129	-148.85816	-110.21850	-70.03177	-28.14435	15.62681	51.50313	109.75755	160.73458	214.88265
22.12	-222.00000	-186.08129	-148.85816	-110.21850	-70.03177	-28.14435	15.62681	51.50313	109.75755	160.73469	214.88465
23.12	-132.00000	-98.39299	-63.61179	-27.55594	9.89110	48.86583	89.53003	132.07799	176.74691	223.83222	273.71139
23.11	-132.00000	-98.39299	-63.61179	-27.55594	9.89110	48.86583	89.53005	132.07799	176.74691	223.83223	273.71153
24.11	-38.00000	-6.80074	25.45090	58.84464	93.48430	129.49111	167.00816	206.20645	247.29342	290.52517	336.22489
24.10	-38.00000	-6.80074	25.45090	58.84464	93.48430	129.49111	167.00816	206.20645	247.29342	290.52517	336.22490
25.10	60.00000	88.69470	118.32669	148.97572	180.73384	213.70831	248.02536	283.83537	321.31990	360.70186	402.26026
25.9	60.00000	88.69470	118.32669	148.97572	180.73384	213.70831	248.02536	283.83537	321.31990	360.70186	402.26026
26.9	162.00000	188.09269	215.01302	242.83126	271.62847	301.49888	332.55322	364.92305	398.76676	434.27800	471.69796
26.8	162.00000	188.09269	215.01302	242.83126	271.62847	301.49888	332.55322	364.92305	398.76676	434.27800	471.69796
27.8	268.00000	291.39272	315.50774	340.40633	366.15904	392.84784	420.56891	449.43631	479.58708	511.18834	544.44749
27.7	268.00000	291.39272	315.50774	340.40633	366.15904	392.84784	420.56891	449.43631	479.58708	511.18834	544.44749
28.7	378.00000	398.59437	419.80913	441.69686	464.31805	487.74294	512.05386	537.34831	563.74330	591.38125	620.43849
28.6	378.00000	398.59437	419.80913	441.69686	464.31805	487.74294	512.05386	537.34831	563.74330	591.38125	620.43849
29.6	492.00000	509.69729	527.91574	546.69949	566.09931	586.17409	606.99282	628.63716	651.20499	674.81529	699.61516
29.5	492.00000	509.69729	527.91574	546.69949	566.09931	586.17409	606.99282	628.63716	651.20499	674.81529	699.61516
30.5	610.00000	624.70119	639.82637	655.41143	671.49765	688.13289	705.37317	723.28479	741.94714	761.45668	781.93252
30.4	610.00000	624.70119	639.82637	655.41143	671.49765	688.13289	705.37317	723.28479	741.94714	761.45668	781.93252
31.4	732.00000	743.60581	755.53999	767.83032	780.50875	793.61231	807.18436	821.27616	835.94907	851.27762	867.35377
31.3	732.00000	743.60581	755.53999	767.83032	780.50875	793.61231	807.18436	821.27616	835.94907	851.27762	867.35377
32.3	858.00000	866.41096	875.05575	883.95417	893.12895	902.60645	912.41753	922.59865	933.19347	944.25497	955.84853
32.2	858.00000	866.41096	875.05575	883.95417	893.12895	902.60645	912.41753	922.59865	933.19347	944.25497	955.84853
33.2	988.00000	993.11645	998.37293	1003.78129	1009.35514	1015.11028	1021.06516	1027.24162	1033.66577	1040.36933	1047.39139
33.1	988.00000	993.11645	998.37293	1003.78129	1009.35514	1015.11028	1021.06516	1027.24162	1033.66577	1040.36933	1047.39139
34.1	1122.00000	1123.72213	1125.49089	1127.31024	1129.18469	1131.11952	1133.12087	1135.19600	1137.35361	1139.60427	1141.96098
34.0	1122.00000	1123.72213	1125.49089	1127.31024	1129.18469	1131.11952	1133.12087	1135.19600	1137.35361	1139.60427	1141.96098

3 - 35

0.35	-1260.00000	-1244.66479	-1238.10758	-1233.08384	-1228.85318	-1225.12918	1221.76502	-1218.67348	-1215.79776	-1213.09842	-1210.54672
1.35	-1258.00000	-1244.66476	-1238.10758	-1233.08384	1228.85318	1225.12918	-1221.76502	-1218.67348	-1215.79776	-1213.09842	-1210.54672
1.34	1258.00000	-1215.15338	-1195.48653	1180.44669	1167.79369	-1156.66415	-1146.61606	-1137.38713	-1128.80655	-1120.75573	-1113.14837
2.34	-1252.00000	1215.15129	1195.48653	1180.44669	-1167.79369	1156.66415	-1146.61606	-1137.38713	-1128.80655	-1120.75573	-1113.14837
2.33	1252.00000	-1188.14401	-1155.27638	-1130.25601	-1109.24380	-1090.78395	-1074.13388	-1058.85368	-1044.65727	-1031.34613	-1018.77587
3.33	1242.00000	-1188.09453	1155.27619	-1130.25601	-1109.24380	-1090.78395	-1074.13388	-1058.85368	-1044.65727	-1031.34613	-1018.77587
3.32	-1242.00000	-1164.34564	-1117.67967	-1082.64105	-1053.29666	1027.55909	-1004.37311	983.11600	-963.38363	-944.89605	-927.44980
4.32	-1228.00000	-1163.71583	-1117.67519	-1082.64100	-1053.29665	-1027.55909	1004.37311	-983.11600	-963.38363	-944.89605	-927.44980
4.31	-1228.00000	-1145.70039	-1083.02277	-1037.77495	-1000.07099	-967.07704	-937.40041	-910.22570	-885.02591	-861.43688	-839.19446
5.31	-1210.00000	-1141.59708	1082.95363	-1037.77385	1000.07097	-967.07704	-937.40041	-910.22570	-885.02591	-861.43688	-839.19446
5.30	-1210.00000	-1132.22393	1052.06884	-995.90862	949.72326	-909.44875	-873.29842	-840.24583	-809.63270	-781.00620	-754.05877
6.30	-1188.00000	-1119.82095	-1051.36380	-995.89120	-949.72282	909.44874	-873.29842	-840.24583	-809.63270	-781.00620	-754.05877
6.29	-1188.00000	-1117.21098	-1026.91603	-957.49417	-902.47163	-854.81924	-812.17173	-773.25456	-737.26347	-703.64949	-672.01748
7.29	1162.00000	1095.72556	-1022.57956	-957.29505	-902.46473	-854.81901	812.17170	-773.25456	-737.26347	-703.64949	-672.01748
7.28	-1162.00000	1095.36100	1008.52407	-923.72480	-858.66589	-803.38697	-754.15639	-709.35083	-667.99207	-629.42254	-593.17277
8.28	1132.00000	-1067.71679	994.78791	-922.14473	-858.58377	803.38338	-754.15625	-709.35082	-667.99207	-629.42254	-593.17277
8.27	1132.00000	-1067.68480	-990.08603	-897.25339	-819.08606	-755.45299	-699.43690	-648.66308	-601.91199	-558.39474	-517.55650
9.27	-1098.00000	-1035.46637	-965.14734	-889.68478	-818.36498	-755.40970	-699.43469	-648.66298	-601.91199	-558.39474	-517.55650
9.26	-1098.00000	-1035.46435	-964.31317	-876.98233	785.87863	-711.61176	-648.28487	-591.36449	-539.14460	-490.65412	-445.23337
10.26	1060.00000	-999.05475	-931.66173	-857.55017	781.59617	-711.21261	-648.25808	-591.36297	-539.14453	-490.65412	-445.23337
10.25	-1060.00000	-999.05465	-931.56689	-853.80073	-761.07444	-673.48699	-601.19643	-537.70572	-479.85305	-426.31498	-376.28561
11.25	1018.00000	-958.57366	-893.78834	-822.84639	-746.62707	-670.83739	-600.94270	-537.68734	-479.85195	-426.31493	-376.28560
11.24	-1018.00000	-958.57366	-893.78038	-822.24248	738.51989	-643.99360	-559.45462	-488.12210	-424.27103	-365.53083	-310.82014
12.24	-972.00000	-914.08027	-851.61579	783.94565	-710.48574	-633.18164	-557.65971	-487.94500	-424.25763	-365.53000	-310.82010
12.23	-972.00000	-914.08027	-851.61526	783.87680	708.70540	-620.29482	-525.99391	-443.67667	-372.79067	-308.52001	-248.98055
13.23	-922.00000	-865.60945	-805.29588	-740.56333	-670.71099	-595.52693	-517.67890	-442.37141	-372.65965	-308.50995	-248.97994
13.22	-922.00000	-865.60945	-805.29586	-740.55730	-670.45992	-591.99021	-500.42042	-407.07996	-326.32257	-255.63987	-190.97010
14.22	-868.00000	-813.18346	-754.93409	-692.86613	-626.42889	-554.94862	-478.60707	-400.48706	-325.32716	-255.54012	-190.96255
14.21	-868.00000	-813.18346	-754.93409	-692.86570	-626.40239	-554.36077	-473.01291	-379.49796	-287.30992	-207.68498	-137.11490
15.21	-810.00000	-756.81710	-700.59859	-641.03078	-577.68921	-509.98746	-437.31731	-360.20486	-281.95515	-206.90676	-137.03877
15.20	-810.00000	-756.81710	-700.59859	-641.03075	-577.68699	-509.91662	-436.25548	-352.50429	-257.86293	-166.83724	-88.11207
16.20	-748.00000	-696.52055	-642.33488	-585.17914	-524.71270	-460.47881	-391.86679	-318.34683	-240.72475	-162.43329	-87.50192
16.19	-748.00000	-696.52055	-642.33488	-585.17914	-524.71255	-460.47208	-391.72550	-316.71692	-231.00724	-135.76071	-45.89141
17.19	-682.00000	-632.30103	-580.17443	-525.39296	-467.67293	-406.64935	-341.83528	-272.60042	-198.48975	-120.53772	-42.27651
17.18	-682.00000	-632.30103	-580.17443	-525.39296	-467.67292	-406.64883	-341.82061	-272.36614	-196.23722	-108.92694	-13.41811
18.18	-612.00000	-564.16377	-514.13973	-461.72889	-406.68858	-348.71614	-287.42195	-222.28777	-152.66213	-78.15424	0.00000
18.17	-612.00000	-564.16377	-514.13973	-461.72889	-406.68858	-348.71611	-287.42071	-222.26181	-152.31766	-75.24312	13.41811
19.17	-538.00000	-492.11263	-444.24723	-394.22749	-341.84199	-286.83266	-228.87677	-167.55762	-102.32158	-32.48928	42.27651
19.16	-538.00000	-492.11263	-444.24723	-394.22749	-341.84199	-286.83266	-228.87668	-167.55530	-102.28148	-32.02030	65.89141
20.16	-460.00000	-416.15054	-370.50922	-322.91863	-273.19225	-221.10577	-166.38432	-108.68253	-47.55216	17.60524	87.50192
20.15	-460.00000	-416.15054	-370.50922	-322.91863	-273.19225	-221.10577	-166.38431	-108.68236	-47.54840	17.65997	88.11207
21.15	-378.00000	-336.27973	-292.93506	-247.82478	-200.78299	-151.61226	-100.07399	-45.87406	11.35966	72.11378	137.03877
21.14	-378.00000	-336.27973	-292.93506	-247.82478	-200.78299	-151.61226	-100.07399	-45.87405	11.35995	72.11927	137.11490
22.14	-292.00000	-252.50192	-211.53197	-168.96315	-124.64720	-78.40898	-30.03887	20.71824	74.17933	130.74919	190.96255
22.13	-292.00000	-252.50192	-211.53197	168.96315	-124.64720	-78.40898	-30.03887	20.71824	74.17935	130.74963	190.97010
23.13	-202.00000	-164.81848	-126.30560	-86.34714	-44.81030	-1.53908	43.65197	90.98659	140.73944	193.25536	248.97994
23.12	-202.00000	-164.81848	-126.30560	-86.34714	-44.81030	-1.53908	43.65197	90.98659	140.73944	193.25539	248.98055
24.12	-108.00000	-73.23049	-37.26045	0.01268	58.70781	78.96402	120.94592	164.85084	210.91912	259.44907	310.82010
24.11	-108.00000	-73.23049	-37.26045	0.01268	58.70781	78.96402	120.94592	164.85084	210.91912	259.44907	310.82014
25.11	-10.00000	22.26119	55.59989	90.10788	125.89132	163.07405	201.80209	242.24980	284.62831	329.19778	376.28560
25.10	-10.00000	22.26119	55.59989	90.10788	125.89132	163.07405	201.80209	242.24980	284.62831	329.19778	376.28561
26.10	92.00000	121.65585	152.27251	183.93165	216.72756	250.77002	286.18817	323.13570	361.79806	402.40257	445.23337
26.9	92.00000	121.65585	152.27251	183.93165	216.72756	250.77002	286.18817	323.13570	361.79806	402.40257	445.23337
27.9	198.00000	224.95292	252.75504	281.47845	311.20623	342.03501	374.07824	407.47066	442.37440	478.98753	517.55650
27.8	198.00000	224.95292	252.75504	281.47845	311.20623	342.03501	374.07824	407.47066	442.37440	478.98753	517.55650
28.8	308.00000	332.15192	357.04552	382.74371	409.31889	436.85520	465.45129	495.22416	526.31433	558.89306	593.17277
28.7	308.00000	332.15192	357.04552	382.74371	409.31889	436.85520	465.45129	495.22416	526.31433	558.89306	593.17277
29.7	422.00000	443.25246	465.14234	487.72366	511.05857	535.21920	560.29009	586.37136	613.58313	642.07153	672.01748
29.6	422.00000	443.25246	465.14234	487.72366	511.05857	535.21920	560.29009	586.37136	613.58313	642.07153	672.01748
30.6	540.00000	558.25420	577.04414	596.41516	616.41946	637.11757	658.58038	680.89179	704.15237	728.48433	754.03877
30.5	540.00000	558.25420	577.04414	596.41516	616.41946	637.11757	658.58038	680.89179	704.15237	728.48433	754.03877
31.5	662.00000	677.15689	692.74977	708.81557	725.39671	742.54241	760.31028	778.76845	797.99857	818.09976	839.19446
31.4	662.00000	677.15689	692.74977	708.81557	725.39671	742.54241	760.31028	778.76845	797.99857	818.09976	839.19446
32.4	788.00000	799.96027	812.25829	824.92265	837.98621	851.48706	865.46978	879.98710	895.10213	910.89151	927.44980
32.3	788.00000	799.96027	812.25829	824.92265	837.98621	851.48706	865.46978	879.98710	895.10213	910.89151	927.44980
33.3	918.00000	926.66415	935.56887	944.73452	954.18448	963.94588	974.05043	984.53572	995.44658	1006.83755	1018.77587
33.2	918.00000	926.66415	935.56887	944.73452	954.18448	963.94588	974.05045	984.53572	995.44658	1006.83755	1018.77587
34.2	1052.00000	1057.26837	1062.68082	1068.24954	1073.98853	1079.91405	1086.04509	1092.40410	1099.01797	1105.91931	1113.14837
34.1	1052.00000	1057.26837	1062.68082	1068.24954	1073.98853	1079.91405	1086.04509	1092.40410	1099.01797	1105.91931	1113.14837
35.1	1190.00000	1191.77277	1193.59352	1195.46632	1197.39583	1199.38746	1201.44753	1203.58353	1205.80440	1208.12100	1210.54672
35.0	1190.00000	1191.77277	1193.59352	1195.46632	1197.39583	1199.38746	1201.44753	1203.58353	1205.80440	1208.12100	1210.54672

J = 36

0.36	-1332.00000	-1316.21709	-1309.47484	-1304.30903	-1299.95860	-1296.12906	-1292.66948	-1289.49018	-1286.53279	-1283.75673	-1281.13247
1.36	-1330.00000	-1316.21706	-1309.47484	-1304.30903	-1299.95860	-1296.12906	-1292.66948	-1289.49018	-1286.53279	-1283.75673	-1281.13247
1.35	-1330.00000	-1285.80617	-1265.58624	-1250.12087	-1237.10889	-1225.66297	-1215.32880	-1205.83675	-1197.01123	-1188.73035	-1180.90537
2.35	-1324.00000	-1285.80474	-1265.58623	-1250.12087	-1237.10889	-1225.66297	-1215.32880	-1205.83675	-1197.01123	-1188.73035	-1180.90537
2.34	-1324.00000	-1257.87494	-1224.10096	-1198.37420	-1176.76516	-1157.77897	-1140.65275	-1124.93453	-1110.33028	-1096.63601	-1083.70331
3.34	-1314.00000	-1257.83962	-1224.10085	-1198.37420	-1176.76516	-1157.77897	-1140.65275	-1124.93453	-1110.33028	-1096.63601	-1083.70331
3.33	-1314.00000	-1233.04322	-1185.21103	-1149.19270	-1119.01677	-1092.54478	-1068.69389	-1046.82477	-1026.52239	-1007.49918	-989.54612
4.33	-1300.00000	-1232.56828	-1185.20832	-1149.19267	-1119.01677	-1092.54478	-1068.69389	-1046.82477	-1026.52239	-1007.49918	-989.54612
4.32	-1300.00000	-1213.10563	-1149.21261	-1102.73993	-1063.97663	-1030.04383	-999.51589	-971.55687	-945.62612	-921.34993	-898.45708
5.32	-1282.00000	-1209.72173	-1149.16885	-1102.73934	-1063.97662	-1030.04383	-999.51589	-971.55687	-945.62612	-921.34993	-898.45708
5.31	-1282.00000	-1198.85304	-1116.73975	-1059.24659	-1011.79174	-970.38099	-933.19709	-899.19070	-867.68772	-838.22404	-810.46377
6.31	-1260.00000	-1187.59332	-1116.26429	-1059.23688	-1011.79153	-970.38098	-933.19709	-899.19070	-867.68772	-838.22404	-810.46377
6.30	-1260.00000	-1184.21806	-1089.60184	-1019.09849	-962.66268	-913.69163	-869.83573	-829.79995	-792.76335	-758.16457	-725.59910
7.30	-1234.00000	-1163.49465	-1086.36060	-1018.98089	-962.65922	-913.69153	-869.83572	-829.79995	-792.76335	-758.16457	-725.59910
7.29	-1234.00000	-1162.97395	-1069.66906	-983.22735	-916.89351	-860.15753	-809.55802	-763.47690	-720.92215	-681.22387	-643.90275
8.29	-1204.00000	-1135.60399	-1057.97038	-982.21482	-916.84993	-860.15589	-809.55796	-763.47690	-720.92215	-681.22387	-643.90275
8.28	-1204.00000	-1135.55478	-1051.60007	-954.05669	-875.08956	-810.04206	-752.53191	-700.33990	-652.25079	-607.46651	-565.42311
9.28	-1170.00000	-1103.45965	-1028.30361	-948.50596	-874.67751	-810.02115	-752.53098	-700.33986	-652.25078	-607.46651	-565.42311
9.27	-1170.00000	-1103.45634	-1027.01721	-932.36648	-838.91593	-763.81127	-698.99504	-640.54557	-586.86026	-536.97350	-490.21995
10.27	-1132.00000	-1067.12445	-995.05355	-915.86299	-836.16441	-763.60410	-698.98319	-640.54499	-586.86024	-536.97350	-490.21995
10.26	-1132.00000	-1067.12428	-994.89348	-910.38013	-811.17483	-722.63960	-649.33970	-584.31247	-524.89708	-469.84865	-418.36845
11.26	-1090.00000	-1026.69860	-957.42100	-881.30952	-800.14673	-721.11095	-649.21893	-584.30499	-524.89669	-469.84863	-418.36845
11.25	-1090.00000	-1026.69860	-957.40652	-880.27728	-788.54617	-689.34768	-604.46391	-531.98627	-466.56395	-406.22873	-349.96495
12.25	-1044.00000	-982.24649	-915.43394	-842.79078	-763.88000	-681.92524	-603.51918	-531.90855	-466.55891	-406.22846	-349.96495
12.24	-1044.00000	-982.24649	-915.43292	-842.66147	-760.84051	-664.12417	-566.77561	-484.29805	-412.17247	-346.30196	-285.1364
13.24	-994.00000	-933.80743	-869.25364	-799.75840	-724.53056	-643.78780	-561.60144	-483.66573	-412.11933	-346.29848	-285.13622
13.23	-994.00000	-933.80743	-869.25358	-799.74613	-724.04653	-637.81502	-538.36032	-443.25013	-362.34200	-290.35197	-224.0568
14.23	-940.00000	-881.40644	-818.99956	-752.33319	-680.75797	-603.57951	-521.67733	-439.49888	-361.89619	-290.31456	-224.05439
14.22	-940.00000	-881.40644	-818.99955	-752.33226	-680.70191	-602.42046	-512.36191	-411.75186	-318.74538	-238.91499	-166.98444
15.22	-882.00000	-825.06014	-764.74931	-700.70844	-632.44021	-559.25738	-480.63453	-398.01091	-315.94178	-238.59230	-166.95809
15.21	-882.00000	-825.06014	-764.74931	-700.70838	-632.43509	-559.10181	-478.49991	-385.35310	-284.54030	-193.39832	-114.38746
16.21	-820.00000	-764.77995	-706.55445	-645.02381	-579.79379	-510.32479	-435.91531	-356.23742	-273.17400	-191.26977	-114.15347
16.20	-820.00000	-764.77995	-706.55445	-645.02380	-579.79341	-510.30859	-435.59322	-352.90440	-257.37240	-156.91425	-67.45007
17.20	-754.00000	-700.57394	-644.45055	-585.37302	-523.01625	-456.95423	-386.60957	-311.28029	-230.83800	-147.52271	-65.83707
17.19	-754.00000	-700.57394	-644.45055	-585.37302	-523.01622	-456.95286	-386.57237	-310.72598	-226.16156	-128.81965	-29.08062
18.19	-684.00000	-632.44798	-578.46292	-521.82065	-462.24499	-399.38668	-332.78790	-261.83370	-185.82844	-104.83429	-21.40412
18.18	-684.00000	-632.44798	-578.46292	-521.82065	-462.24498	-399.38659	-332.78447	-261.76500	-184.98234	-98.71176	0.00000
19.18	-610.00000	-560.40640	-508.61005	-454.41272	-397.57482	-337.80092	-274.71646	-207.82917	-136.48374	-59.98931	21.40412
19.17	-610.00000	-560.40640	-508.61005	-454.41272	-397.57482	-337.80091	-274.71620	-207.82236	-136.37230	-58.79373	29.08062
20.17	-532.00000	-484.45245	-434.90575	-383.18301	-329.07333	-272.32125	-212.61052	-149.53828	-82.57273	-11.01116	65.83707
20.16	-532.00000	-484.45245	-434.90575	-383.18301	-329.07333	-272.32124	-212.61050	-149.53772	-82.56108	-10.84544	67.45007
21.16	-450.00000	-404.58864	-357.36052	-308.15684	-256.79016	-203.03620	-146.62195	-87.20746	-24.35665	42.50982	114.15347
21.15	-450.00000	-404.58864	-357.36052	-308.15684	-256.79016	-203.03620	-146.62195	-87.20742	-24.35565	42.52787	114.38746
22.15	-364.00000	-320.81689	-275.98244	-229.35359	-180.76268	-130.01091	-76.85901	-21.01375	37.89280	100.33729	166.95805
22.14	-364.00000	-320.81689	-275.98244	-229.35359	-180.76268	-130.01091	-76.85901	-21.01375	37.89294	100.33889	166.98444
23.14	-274.00000	-233.13873	-190.77787	-146.78832	-101.01964	-53.29453	-3.40137	48.91644	103.97612	162.17980	224.05439
23.13	-274.00000	-233.13873	-190.77787	-146.78832	-101.01964	-53.29453	-3.40137	48.91644	103.97612	162.17992	224.05680
24.13	-180.00000	-141.55537	-101.75181	-60.47290	-17.58347	27.07502	73.69073	122.49007	173.75015	227.81729	285.13622
24.12	-180.00000	-141.55537	-101.75181	-60.47290	-17.58347	27.07502	73.69073	122.49007	173.75015	227.81730	285.13640
25.12	-82.00000	-46.06778	-8.90830	29.58320	69.52804	111.06800	154.37066	199.63661	247.10967	297.09166	349.96495
25.11	-82.00000	-46.06778	-8.90830	29.58320	69.52804	111.06800	154.37066	199.63661	247.10967	297.09166	349.96496
26.11	20.00000	53.32325	87.74941	123.37237	160.30063	198.66072	238.60172	280.30139	323.97480	369.88645	418.36846
26.10	20.00000	53.32325	87.74941	123.37237	160.30063	198.66072	238.60172	280.30139	323.97480	369.88645	418.36846
27.10	126.00000	156.61709	188.21866	220.88837	254.72274	289.83411	326.35457	364.44122	404.28346	446.11321	490.21996
27.9	126.00000	156.61709	188.21866	220.88837	254.72274	289.83411	326.35457	364.44122	404.28346	446.13821	490.21996
28.9	236.00000	263.81320	292.49727	322.12612	352.78489	384.57261	417.60547	452.02145	487.98645	525.70306	565.42310
28.8	236.00000	263.81320	292.49727	322.12612	352.78489	384.57261	417.60547	452.02145	487.98645	525.70306	565.42310
29.8	350.00000	374.91115	400.58343	427.08138	454.47928	482.86343	512.33499	543.01391	575.04420	608.60131	643.90275
29.7	350.00000	374.91115	400.58343	427.08138	454.47928	482.86343	512.33499	543.01391	575.04420	608.60131	643.90275
30.7	468.00000	489.91056	512.47562	535.75063	559.79939	584.69596	610.52707	637.39549	665.42443	694.76380	725.59910
30.6	468.00000	489.91056	512.47562	535.75063	559.79939	584.69596	610.52707	637.39549	665.42443	694.76380	725.59910
31.6	590.00000	608.81113	628.17257	648.13092	668.73979	690.06133	712.16834	735.14700	759.10054	784.15444	810.46377
31.5	590.00000	608.81113	628.17257	648.13092	668.73979	690.06133	712.16834	735.14700	759.10054	784.15444	810.46377
32.5	716.00000	731.61259	747.67320	764.21976	781.29586	798.95207	817.24758	836.25240	856.05038	876.74335	898.45708
32.4	716.00000	731.61259	747.67320	764.21976	781.29586	798.95207	817.24758	836.25240	856.05038	876.74335	898.45708
33.4	846.00000	858.31473	870.97660	884.01501	897.46371	911.36187	925.75529	940.69816	956.25535	972.50561	989.54612
33.3	846.00000	858.31473	870.97660	884.01501	897.46371	911.36187	925.75529	940.69816	956.25535	972.50561	989.54612
34.3	980.00000	988.91735	998.08200	1007.51487	1017.24002	1027.28532	1037.68340	1048.47282	1059.69975	1071.42021	1083.70331
34.2	980.00000	988.91735	998.08200	1007.51487	1017.24002	1027.28532	1037.68340	1048.47282	1059.69975	1071.42021	1083.70331
35.2	1118.00000	1123.42029	1128.98871	1134.71778	1140.62193	1146.71783	1153.02502	1159.56659	1166.37018	1173.46932	1180.90537
35.1	1118.00000	1123.42029	1128.98871	1134.71778	1140.62193	1146.71783	1153.02502	1159.56659	1166.37018	1173.46932	1180.90537
36.1	1260.00000	1261.82341	1263.69616	1265.62241	1267.60697	1269.65540	1271.77420	1273.97106	1276.25518	1278.63773	1281.13247
36.0	1260.00000	1261.82341	1263.69616	1265.62241	1267.60697	1269.65540	1271.77420	1273.97106	1276.25518	1278.63773	1281.13247

J = 37

0.37	-1406.00000	-1389.76941	-1382.84211	-1377.53424	-1373.06402	-1369.12895	-1365.57394	-1362.30690	-1359.26782	-1356.41504	-1353.71822
1.37	-1404.00000	-1389.76940	-1382.84211	-1377.53424	-1373.06402	-1369.12895	-1365.57394	-1362.30690	-1359.26782	-1356.41504	-1353.71822
1.36	-1404.00000	-1358.45941	-1337.68612	-1321.79517	-1308.42418	-1296.66187	-1286.04160	-1276.28641	-1267.21995	-1258.70500	-1250.66239
2.36	-1398.00000	-1358.45843	-1337.68612	-1321.79517	-1308.42418	-1296.66187	-1286.04160	-1276.28641	-1267.21595	-1258.70500	-1250.66239
2.35	-1398.00000	-1329.60986	-1294.92643	-1268.49295	-1246.28692	-1226.77428	-1209.17186	-1193.01556	-1178.00544	-1163.92601	-1150.63084
3.35	-1388.00000	-1329.58475	-1294.92636	-1268.49295	-1246.28692	-1226.77428	-1209.17186	-1195.01556	-1178.00344	-1163.92601	-1150.6308
3.34	-1388.00000	-1303.76697	-1254.74572	-1217.74613	-1186.73813	-1159.53138	-1135.01536	-1112.53489	-1091.66158	-1072.10265	-1053.64269
4.34	-1374.00000	-1303.41156	-1254.74409	-1217.74612	-1186.73813	-1159.53138	-1135.01536	-1112.53409	-1091.66158	-1072.10265	-1053.64269
4.33	-1374.00000	-1282.54943	-1217.41605	-1169.70974	-1129.88541	-1095.01288	-1063.63306	-1034.88934	-1008.22736	-985.26377	-959.72031
5.33	-1356.00000	-1279.79837	-1217.38855	-1169.70943	-1129.88541	-1095.01288	-1063.63306	-1034.88934	-1008.22736	-985.26377	-959.72031
5.32	-1356.00000	-1267.36373	-1183.47286	-1124.59778	-1075.86735	-1033.31815	-995.09940	-960.13933	-927.74486	-897.44352	-868.89002
6.32	-1334.00000	-1257.25867	-1183.15625	-1124.59241	-1075.86725	-1033.31815	-995.09940	-960.13833	-927.74486	-897.44352	-868.89002
6.31	-1334.00000	-1252.97483	-1154.42903	-1082.74739	-1024.86978	-974.57410	-929.50691	-888.35067	-850.26727	-814.68274	-781.18308
7.31	-1308.00000	-1233.12226	-1152.06402	-1082.67880	-1024.86807	-974.57406	-929.50691	-888.35067	-850.26727	-814.68274	-781.18308
7.30	-1308.00000	-1232.39003	-1132.67483	-1044.89506	-977.16281	-918.94839	-866.97321	-819.61281	-775.85956	-735.03073	-696.63692
8.30	-1278.00000	-1205.34832	-1122.94977	-1044.26019	-977.14001	-918.94765	-866.97319	-819.61281	-775.85956	-735.03073	-696.63692
8.29	-1278.00000	-1205.27374	-1114.58897	-1013.08318	-933.23243	-866.67602	-807.65237	-754.03430	-704.60238	-658.54779	-615.29684
9.29	-1244.00000	-1173.31825	-1093.16201	-1009.16376	-933.00189	-866.66608	-807.65199	-754.03428	-704.60238	-658.54779	-615.29684
9.28	-1244.00000	-1173.31289	-1091.22946	-989.37661	-894.33213	-818.13820	-751.75616	-691.75794	-636.59785	-585.30886	-537.21835
10.28	-1206.00000	-1137.06649	-1060.12868	-975.81066	-892.63210	-818.03304	-751.75101	-691.75772	-636.59784	-585.30886	-537.21835
10.27	-1206.00000	-1137.06620	-1059.86427	-967.97520	-863.31181	-774.18978	-699.60916	-632.97778	-571.97866	-515.40878	-462.47049
11.27	-1164.00000	-1096.70093	-1022.75298	-941.28370	-855.30956	-773.34081	-699.55305	-632.97479	-571.97852	-515.40877	-462.47049
11.26	-1164.00000	-1096.70092	-1022.72718	-939.57657	-839.60233	-737.14070	-651.86100	-577.98134	-510.92382	-448.97058	-391.14070
12.26	-1118.00000	-1052.29381	-980.96935	-903.13459	-818.66499	-732.35583	-651.38247	-577.94813	-510.92197	-448.97049	-391.14069
12.25	-1118.00000	-1052.29381	-980.96740	-902.89841	-813.73192	-709.20560	-610.27129	-527.29872	-453.69291	-386.15948	-323.34236
13.25	-1068.00000	-1003.88931	-934.94228	-860.48058	-779.64616	-693.37195	-607.26652	-527.00438	-453.67198	-386.15830	-323.34230
13.24	-1068.00000	-1003.88931	-934.94216	-860.45628	-778.74655	-683.96205	-577.92169	-482.29629	-400.73693	-327.21151	-259.22721
14.24	-1014.00000	-951.51552	-884.80611	-813.35549	-736.40242	-653.32089	-566.04151	-480.31096	-400.54552	-327.19793	-259.22646
14.23	-1014.00000	-951.51552	-884.80610	-813.35350	-736.28769	-651.14502	-551.79450	-446.05816	-353.14802	-272.51896	-199.00971
15.23	-956.00000	-895.19102	-830.64896	-761.96281	-688.54932	-609.61887	-524.90069	-437.10659	-351.78611	-272.39107	-199.00091
15.22	-956.00000	-895.19102	-830.64896	-761.96268	-688.53794	-609.29060	-520.87965	-418.23108	-313.70960	-222.97359	143.03407
16.22	-894.00000	-834.92860	-772.52919	-706.46153	-636.26885	-561.31406	-480.82728	-394.93898	-306.92637	-222.02150	-142.94861
16.21	-894.00000	-834.92860	-772.52919	-706.46152	-636.26794	-561.27651	-480.12786	-388.67037	-283.85582	-180.97811	-92.03606
17.21	-828.00000	-770.73728	-710.48683	-646.95894	-579.78083	-508.45433	-432.29763	-350.59609	-263.88101	-175.84007	-91.37178
17.20	-828.00000	-770.73728	-710.48688	-646.95894	-579.78077	-508.45088	-432.20834	-349.35941	-255.13075	-149.04074	-48.03286
18.20	-758.00000	-702.62360	-644.55047	-583.52860	-519.24385	-451.29277	-379.13611	-302.05304	-219.40654	-132.11473	-44.18739
18.19	-758.00000	-702.62360	-644.55047	-583.52860	-519.24385	-451.29251	-379.12703	-301.88038	-217.47087	-120.75223	-14.07731
19.19	-684.00000	-630.59239	-574.74071	-516.22264	-454.76706	-390.03583	-321.59341	-248.85709	-171.06871	-87.68284	0.00000
19.18	-684.00000	-630.59239	-574.74071	-516.22264	-454.76706	-390.03581	-321.59265	-248.83813	-170.77694	-84.88526	14.07731
20.18	-606.00000	-554.64728	-501.07307	-445.07917	-386.42771	-324.82806	-259.91629	-191.22128	-118.11156	-39.78906	44.18739
20.17	-606.00000	-554.64728	-501.07307	-445.07917	-386.42771	-324.82806	-259.91624	-191.21958	-118.07749	-39.33711	48.03286
21.17	-524.00000	-474.79107	-423.55928	-370.12670	-314.28221	-255.77163	-194.28287	-129.42280	-60.67887	12.63785	91.37178
21.16	-524.00000	-474.79107	-423.55928	-370.12670	-314.28221	-255.77163	-194.28287	-129.42267	-60.67563	12.69342	92.03606
22.16	-438.00000	-391.02591	-342.20840	-291.38698	-238.37288	-182.94110	-124.81924	-63.67059	0.93241	69.55232	142.94861
22.15	-438.00000	-391.02591	-342.20840	-291.38698	-238.37288	-182.94110	-124.81924	-63.67059	0.93266	69.55784	143.03407
23.15	-348.00000	-303.35349	-257.02749	-208.87691	-158.73211	-106.39244	-51.61732	5.88673	66.48559	130.64871	199.00091
23.14	-348.00000	-303.35349	-257.02749	-208.87691	-158.73211	-106.39244	-51.61732	5.88673	66.48561	130.64916	199.00971
24.14	-254.00000	-211.77516	-168.02218	-122.60978	-75.38516	-26.16861	25.25386	79.14094	135.81110	195.66572	259.22646
24.13	-254.00000	-211.77516	-168.02218	-122.60978	-75.38516	-26.16861	25.25386	79.14094	135.81110	195.66575	259.22721
25.13	-156.00000	-116.29201	-75.19695	-32.59617	11.64799	57.69677	105.74120	156.01076	208.78549	264.41418	323.34230
25.12	-156.00000	-116.29201	-75.19695	-32.59617	11.64799	57.69677	105.74120	156.01076	208.78549	264.41418	323.34236
25.12	-54.00000	-16.90491	21.44456	61.15538	102.35135	145.17702	189.80308	236.43358	285.31609	336.75641	391.14065
26.11	-54.00000	-16.90491	21.44456	61.15538	102.35135	145.17702	189.80308	236.43358	285.31609	336.75641	391.14070
27.11	52.00000	86.38543	121.89940	158.63794	196.71195	236.25069	277.40633	320.36020	365.33142	412.58910	462.47049
27.10	52.00000	86.38543	121.89940	158.63794	196.71195	236.25069	277.40633	320.36020	365.33142	412.58910	462.47049
28.10	162.00000	193.57840	226.16511	259.84579	294.71920	330.90030	368.52415	407.75131	448.77523	491.83256	537.21835
28.9	162.00000	193.57840	226.16511	259.84579	294.71920	330.90030	368.52415	407.75131	448.77523	491.83256	537.21835
29.9	276.00000	304.67353	334.23970	364.77422	396.36436	429.11151	463.13467	498.57506	535.60242	574.42391	615.29684
29.8	276.00000	304.67353	334.23970	364.77422	396.36436	429.11151	463.13467	498.57506	535.60242	574.42391	615.29684
30.8	394.00000	419.67040	446.12145	473.41931	501.64016	530.87244	561.21987	592.80535	625.77640	660.31271	696.63692
30.7	394.00000	419.67040	446.12145	473.41931	501.64016	530.87244	561.21987	592.80535	625.77640	660.31271	696.63692
31.7	516.00000	538.56868	561.80897	585.77775	610.54050	636.17316	662.76473	690.42058	719.26706	749.45786	781.18308
31.6	516.00000	538.56868	561.80897	585.77775	610.54050	636.17316	662.76473	690.42058	719.26706	749.45786	781.18308
32.6	642.00000	661.36806	681.30104	701.84677	723.06026	745.00532	767.75667	791.40273	816.04942	841.82549	868.89002
32.5	642.00000	661.36806	681.30104	701.84677	723.06026	745.00532	767.75667	791.40273	816.04942	841.82549	868.89002
33.5	772.00000	788.06830	804.59665	821.62398	839.19508	857.36185	876.18506	895.73660	916.10253	937.38741	959.72031
33.4	772.00000	788.06830	804.59665	821.62398	839.19508	857.36185	876.18506	895.73660	916.10253	937.38741	959.72031
34.4	906.00000	918.66919	931.69492	945.10738	958.94124	973.23672	988.04087	1003.40933	1019.40873	1036.11991	1053.64269
34.3	906.00000	918.66919	931.69492	945.10738	958.94124	973.23672	988.04087	1003.40933	1019.40873	1036.11991	1053.64269
35.3	1044.00000	1053.17054	1062.59512	1072.29523	1082.29557	1092.62479	1103.31638	1114.40997	1125.95297	1138.00293	1150.63084
35.2	1044.00000	1053.17054	1062.59512	1072.29523	1082.29557	1092.62479	1103.31638	1114.40997	1125.95297	1138.00293	1150.63084
36.2	1186.00000	1191.57221	1197.29660	1203.18603	1209.25532	1215.52161	1222.00496	1228.72909	1235.72241	1243.01934	1250.66239
36.1	1186.00000	1191.57221	1197.29660	1203.18603	1209.25532	1215.52161	1222.00496	1228.72909	1235.72241	1243.01934	1250.66239
37.1	1332.00000	1333.87405	1335.79879	1337.77850	1339.81812	1341.92335	1344.10087	1346.35859	1348.70597	1351.15446	1353.71822
37.0	1332.00000	1333.87405	1335.79879	1337.77850	1339.81812	1341.92335	1344.10087	1346.35859	1348.70597	1351.15446	1353.71822

J = 38

0.38	-1482.00000	-1465.32177	-1458.20940	-1452.75946	-1448.16946	-1444.12884	-1440.47841	-1437.12561	-1434.00286	-1431.07336	-1428.30398
1.38	-1480.00000	-1465.32176	-1458.20940	-1452.75946	-1448.16946	-1444.12884	-1440.47841	-1437.12561	-1434.00286	-1431.07336	-1428.30398
1.37	-1480.00000	-1433.11304	-1411.78617	-1395.46958	-1381.73955	-1369.66082	-1358.75444	-1348.73611	-1339.42070	-1330.67967	-1322.41943
2.37	-1474.00000	-1433.11237	-1411.78617	-1395.46958	-1381.73955	-1369.66082	-1358.75444	-1348.73611	-1339.42070	-1330.67967	-1322.41943
2.36	-1474.00000	-1403.34799	-1367.75269	-1340.61220	-1317.80905	-1297.76988	-1279.69119	-1263.09675	-1247.67673	-1233.21611	-1219.55845
3.36	-1464.00000	-1403.33021	-1367.75265	-1340.61220	-1317.80905	-1297.76988	-1279.69119	-1263.09675	-1247.67673	-1233.21611	-1219.55845
3.35	-1464.00000	-1376.51246	-1326.28328	-1288.30116	-1256.46061	-1228.51882	-1203.33748	-1180.24390	-1158.80116	-1138.70642	-1119.73950
4.35	-1450.00000	-1376.24833	-1326.28231	-1288.30116	-1256.46061	-1228.51882	-1203.33748	-1180.24390	-1158.80116	-1138.70642	-1119.73950
4.34	-1450.00000	-1354.04097	-1287.63030	-1238.68582	-1197.79699	-1161.98397	-1129.75177	-1100.22299	-1072.82951	-1047.17831	-1022.98409
5.34	-1432.00000	-1351.83440	-1287.61315	-1238.68566	-1197.79699	-1161.98397	-1129.75177	-1100.22299	-1072.82951	-1047.17831	-1022.98409
5.33	-1432.00000	-1337.78315	-1252.25424	-1191.95999	-1141.94926	-1098.25972	-1059.00496	-1023.08842	-989.80390	-958.66446	-929.31740
6.33	-1410.00000	-1328.82437	-1252.04574	-1191.95705	-1141.94921	-1098.25972	-1059.00496	-1023.08842	-989.80390	-958.66446	-929.31740
6.32	-1410.00000	-1323.48625	-1221.39914	-1148.43022	-1089.09000	-1037.46544	-991.18448	-948.90616	-909.77481	-873.20368	-838.76918
7.32	-1384.00000	-1304.61006	-1219.70999	-1148.39066	-1089.08975	-1037.46542	-991.18448	-948.90616	-909.77481	-873.20368	-838.76918
7.31	-1384.00000	-1303.59634	-1197.63132	-1108.68923	-1039.46485	-979.75670	-926.40035	-877.75741	-832.80349	-790.84252	-751.37483
8.31	-1354.00000	-1276.94798	-1189.75169	-1108.29842	-1039.45307	-979.75638	-926.40034	-877.75741	-832.80349	-790.84252	-751.37483
8.30	-1354.00000	-1276.83657	-1179.10545	-1074.37771	-993.47585	-925.34611	-864.79474	-809.74407	-758.96526	-711.63750	-667.17690
9.30	-1320.00000	-1245.04010	-1159.73389	-1071.70357	-993.34920	-925.34146	-864.79459	-809.74407	-758.96526	-711.63750	-667.17690
9.29	-1320.00000	-1245.03155	-1156.90933	-1048.20206	-952.06639	-874.55694	-806.55887	-744.99718	-688.35455	-635.65823	-586.22712
10.29	-1282.00000	-1208.87922	-1126.88427	-1037.44057	-951.04926	-874.50458	-806.55666	-744.99710	-688.35454	-635.65823	-586.22712
10.28	-1282.00000	-1208.87873	-1126.45685	-1026.72714	-917.71878	-828.03045	-751.97073	-683.69119	-621.09237	-562.99185	-508.58924
11.28	-1240.00000	-1168.57935	-1089.77814	-1002.78518	-912.19973	-827.57326	-751.94521	-683.69002	-621.09233	-562.99185	-508.58924
11.27	-1240.00000	-1168.57933	-1089.73311	-1000.05989	-891.96682	-787.50074	-701.52400	-626.07329	-557.33884	-493.74987	-434.34309
12.27	-1194.00000	-1124.22115	-1048.21668	-964.96996	-874.89926	-784.58443	-701.28907	-626.05943	-557.33817	-493.74984	-434.34309
12.26	-1194.00000	-1124.22115	-1048.21304	-964.55033	-867.31964	-756.01176	-656.45111	-572.55182	-497.31710	-428.07920	-363.59078
13.26	-1144.00000	-1075.85420	-1002.35758	-922.71838	-836.06441	-744.39208	-654.80196	-572.41923	-497.30906	-428.07881	-363.59076
13.25	-1144.00000	-1075.85420	-1002.35734	-922.67150	-834.45580	-730.57458	-619.70769	-524.05360	-441.37838	-366.18231	-296.46638
14.25	-1090.00000	-1023.50993	-952.35029	-875.92325	-793.34602	-704.21304	-611.86901	-523.06037	-441.29903	-366.17752	-296.46616
14.24	-1090.00000	-1023.50993	-952.35028	-875.91913	-793.11876	-700.34583	-591.75533	-483.04937	-390.25381	-308.36724	-233.15327
15.24	-1032.00000	-967.20909	-898.29466	-824.78607	-745.99924	-661.05764	-570.20792	-477.71597	-389.62878	-308.31843	-233.15043
15.23	-1032.00000	-967.20909	-898.29466	-824.78578	-745.97471	-660.39268	-563.17599	-451.90485	-345.92636	-255.22946	-173.92341
16.23	-970.00000	-906.96595	-840.25662	-769.48587	-694.12378	-613.42092	-526.60130	-434.60991	-342.25666	-254.82768	-173.89345
16.22	-970.00000	-906.96595	-840.25662	-769.48585	-694.12164	-613.33713	-525.15869	-423.88360	-311.54097	-208.34361	-119.27043
17.22	-904.00000	-842.79055	-778.28126	-710.14531	-637.95528	-561.12737	-478.86689	-390.57268	-297.85468	-205.80991	-119.01285
17.21	-904.00000	-842.79055	-778.28126	-710.14531	-637.95512	-561.11897	-478.66075	-387.98736	-283.23506	-170.96937	-70.43795
18.21	-834.00000	-774.69018	-712.40049	-646.84807	-577.67587	-504.41649	-426.43447	-342.90797	-253.46248	-160.31823	-68.70760
18.20	-834.00000	-774.69018	-712.40049	-646.84807	-577.67566	-504.41579	-426.41143	-342.49605	-249.38183	-141.79799	-30.44009
19.20	-760.00000	-702.67021	-642.63754	-579.65316	-513.41061	-443.52265	-369.48164	-290.59821	-206.03875	-115.69354	-22.35272
19.19	-760.00000	-702.67021	-642.63754	-579.65316	-513.41060	-443.52260	-369.47953	-290.54798	-205.32034	-109.78130	0.00000
20.19	-682.00000	-626.73468	-569.00968	-508.60350	-445.24834	-378.61376	-308.28050	-233.69594	-154.11359	-68.69966	22.35272
20.18	-682.00000	-626.73468	-569.00968	-508.60350	-445.24834	-378.61376	-308.28034	-233.69097	-154.01934	-67.55333	30.44009
21.18	-600.00000	-546.88671	-491.53000	-433.73112	-373.25294	-309.80778	-243.03904	-172.49132	-97.56023	-17.43492	68.70760
21.17	-600.00000	-546.88671	-491.53000	-433.73112	-373.25294	-309.80778	-243.03903	-172.49091	-97.55030	-17.27445	70.43795
22.17	-514.00000	-463.12867	-410.20859	-355.06041	-297.47222	-237.19010	-173.90434	-107.22840	-36.66440	38.45383	119.01285
22.16	-514.00000	-463.12867	-410.20859	-355.06041	-297.47222	-237.19010	-173.90434	-107.22837	-36.66354	38.47165	119.27043
23.16	-424.00000	-375.46247	-325.05336	-272.61026	-217.94269	-160.82439	-100.98259	-38.08217	28.29890	98.70995	173.89345
23.15	-424.00000	-375.46247	-325.05336	-272.61026	-217.94269	-160.82439	-100.98259	-38.08217	28.29897	98.71158	173.92341
24.15	-330.00000	-283.88960	-236.07053	-186.39552	-134.69271	-80.75932	-24.35288	34.82122	97.12832	163.03356	233.15043
24.14	-330.00000	-283.88960	-236.07053	-186.39552	-134.69271	-80.75932	-24.35288	34.82122	97.12832	163.03369	233.15327
25.14	-232.00000	-188.41126	-143.26512	-96.42802	-47.74468	2.96721	55.92434	111.38796	169.67864	231.19841	296.46616
25.13	-232.00000	-188.41126	-143.26512	-96.42802	-47.74468	2.96721	55.92434	111.38796	169.67864	231.19842	296.46638
26.13	-130.00000	-89.02842	-46.64116	-2.71725	42.88351	90.32517	139.80187	191.54635	245.84210	303.04104	363.59076
26.12	-130.00000	-89.02842	-46.64116	-2.71725	42.88351	90.32517	139.80187	191.54635	245.84210	303.04104	363.59078
27.12	-24.00000	14.25812	53.79805	94.72902	137.17736	181.29047	227.24225	275.24034	325.53633	378.44038	434.34309
27.11	-24.00000	14.25812	53.79805	94.72902	137.17736	181.29047	227.24225	275.24034	325.53633	378.44038	434.34309
28.11	86.00000	121.44770	158.04980	195.90446	235.12504	275.84355	318.21533	362.42537	408.69695	457.30400	508.58924
28.10	86.00000	121.44770	158.04980	195.90446	235.12504	275.84355	318.21533	362.42537	408.69695	457.30400	508.58924
29.10	200.00000	232.53978	266.11183	300.80382	336.71681	373.96835	412.69653	453.06545	495.27263	539.55960	586.22712
29.9	200.00000	232.53978	266.11183	300.80382	336.71681	373.96835	412.69653	453.06545	495.27263	539.55960	586.22712
30.9	318.00000	347.53390	377.98229	409.42272	441.94454	475.65158	510.66563	547.13119	585.22188	625.14949	667.17690
30.8	318.00000	347.53390	377.98229	409.42272	441.94454	475.65158	510.66563	547.13119	585.22188	625.14949	667.17690
31.8	440.00000	466.42969	493.65958	521.75748	550.80147	580.88216	612.10581	644.59830	678.51069	714.02692	751.37483
31.7	440.00000	466.42969	493.65958	521.75748	550.80147	580.88216	612.10581	644.59830	678.51069	714.02692	751.37483
32.7	566.00000	589.22681	613.14237	637.80501	663.28186	689.65078	717.00300	745.44654	775.11089	806.15351	838.76918
32.6	566.00000	589.22681	613.14237	637.80501	663.28186	689.65078	717.00300	745.44654	775.11089	806.15351	838.76918
33.6	696.00000	715.92499	736.42953	757.56268	779.38087	801.94954	825.34533	849.65892	874.99894	901.49740	929.31740
33.5	696.00000	715.92499	736.42953	757.56268	779.38087	801.94954	825.34533	849.65892	874.99894	901.49740	929.31740
34.5	830.00000	846.52401	863.52011	881.02824	899.09436	917.77173	937.12270	957.22102	978.15500	1000.03189	1022.98409
34.4	830.00000	846.52401	863.52011	881.02824	899.09436	917.77173	937.12270	957.22102	978.15500	1000.03189	1022.98409
35.4	968.00000	981.02365	994.41325	1008.19977	1022.41880	1037.11162	1052.32652	1068.12060	1084.56223	1101.73440	1119.73950
35.3	968.00000	981.02365	994.41325	1008.19977	1022.41880	1037.11162	1052.32652	1068.12060	1084.56223	1101.73440	1119.73950
36.3	1110.00000	1119.42374	1129.10825	1139.07559	1149.35113	1159.96426	1170.94938	1182.34715	1194.20624	1206.58571	1219.55845
36.2	1110.00000	1119.42374	1129.10825	1139.07559	1149.35113	1159.96426	1170.94938	1182.34715	1194.20624	1206.58571	1219.55845
37.2	1256.00000	1261.72413	1267.60449	1273.65429	1279.88872	1286.32539	1292.98490	1299.89160	1307.07464	1314.56938	1322.41943
37.1	1256.00000	1261.72413	1267.60449	1273.65429	1279.88872	1286.32539	1292.98490	1299.89160	1307.07464	1314.56938	1322.41943
38.1	1406.00000	1407.92469	1409.90142	1411.93459	1414.02926	1416.19129	1418.42754	1420.74613	1423.15676	1425.67120	1428.30398
38.0	1406.00000	1407.92469	1409.90142	1411.93459	1414.02926	1416.19129	1418.42754	1420.74613	1423.15676	1425.67120	1428.30398

i = 19											
0.19	1560 00000	-1542 8741S	-1535 57670	-1529 98469	-1525 27490	1521.12874	-1517 38288	-1513 94033	-1510 73789	-1507 75168	-1504.88873
1.19	-1558 00000	1542 87414	-1535 57670	-1529 98469	-1525 27490	-1521 12874	1517 38288	-1513 94033	-1510 73789	-1507 75168	-1504 88873
1.18	-1558 00000	-1509 76699	1487 88637	-1471 14409	-1457 05499	-1444 65983	1433 46733	-1423 18586	-1413 62548	-1404 65476	-1396.17649
2.18	-1552 00000	-1509.76654	-1487 88637	-1471 14409	-1457 05499	1444 65983	-1433 46733	-1423 18586	-1413 62548	-1404 65436	-1396 17649
2 17	-1552 00000	1479 08875	-1442 57967	1414 73102	1391 33151	1370 76572	-1352 21071	1335 17811	-1319 35015	-1304 50631	-1290 48613
3.17	-1542 00000	-1479 07620	-1442 57965	-1414 73192	-1391 33151	1370 76572	-1352 21071	-1335 17811	-1319 35015	-1304 50631	-1290 48613
3.16	-1542 00000	1451 27581	1399 82336	1360 85765	-1328 18410	1299 50701	-1273 66018	-1249 95417	1227 94109	-1207 31046	-1187 85652
4.16	-1528 00000	-1451 08073	1399 82278	-1360 85765	-1328 18410	1299 50701	-1273 66018	-1249 95417	1227 94109	-1207 31046	-1187 85652
4.15	-1528 00000	-1427 58057	-1359 85334	-1309 66168	1267 71110	-1230 95689	1197 87187	1167 55771	1139 43249	-1115 09351	1088 24856
5 15	-1510 00000	-1425 85670	-1359 84270	-1309 66160	1267 71110	1230 95689	1197 87187	1167 55771	1139 43249	1113 09351	1088 24856
5.14	1510 00000	-1410 13912	-1323 07290	-1261 33160	1210 03678	1165 20523	1124 91346	1088 04075	1053 86465	1021 86674	-891 74580
6.14	-1488 00000	1402 29834	-1322 93695	- 261 33000	1210 03676	-1165 20523	1124 91346	-1088 04075	1053 86465	1021 86674	-891 74580
6.13	-1488 00000	-1395 76313	1290 49996	-1216 13953	1155 32329	1102 36467	-1054 86775	1011 46592	971 28561	933 72711	-858 35718
7 13	-1462 00000	1377 96060	1289 3 776	-1216 11695	-1155 32288	1102 36466	1054 86775	1011 46592	971 28551	933 72711	-858 35718
7 12	-1462 00000	-1376 57918	1264 62045	1174 57824	-1103 79344	1042 58022	987 85803	937 90975	-891 75322	-848 65872	-808 11609

J = 40

0.40	1640 00000	-1622 42655	1614 94401	1609 20993	1604 38035	1600 12864	1596 28736	1592 75706	1589 47293	1586 39000	1583 47549
1 40	1638 00000	1622 42654	-1614 94401	1609 20993	1604 38035	1600 12864	1596 28736	1592 75706	1589 47293	1586 39000	1583 47549
1.39	-1638 00000	1588 42124	1565 98670	1548 81869	1534 37051	1521 65890	1510 18025	1499 63561	1489 83028	1480 62907	1471 93356
2.39	-1632 00000	-1588 42093	-1565 98670	-1548 81869	1534 37051	1521 65890	1510 18025	1499 63561	-1489 83028	1480 62907	1471 93356
2.38	-1632 00000	-1556 83168	-1519 40730	1490 85205	1466 85428	1445 76180	1426 73041	1409 25960	1393 02367	1377 79659	1363 41389
3.38	-1622 00000	1556 82284	1519 407 8	1490 85205	1466 85428	1445 76180	1426 73041	1409 25960	1393 02367	-1377 79659	1363 41389
3.37	1622 00000	1528 05371	1475 36565	1435 41545	1401 90852	1372 49589	1345 98340	1321 66485	1299 08135	1277 91476	1257 93374
4 37	1608 00000	1527 91045	-1475 36531	1435 41545	1401 90852	1372 49589	1345 98340	1321 66485	1299 08135	1277 91476	1257 93374
4 36	1608 00000	1503 18037	1434 08366	1382 64294	1339 62749	1301 93148	1267 99323	-1236 89341	1208 03623	1 81 00929	1155 51310
5 36	1590 00000	1501 81155	1434 07710	1382 64289	1339 62748	1301 93148	1267 99323	1236 89341	1208 03623	1181 00929	1155 51310
5 35	1590 00000	1484 45927	1395 92048	1332 71136	1280 12932	1234 15430	-1192 82460	1154 99510	1119 92697	1087 11021	1056 17512
6 35	1568 00000	1477 68887	1395 83262	1332 71049	1280 12931	1234 15430	1192 82460	1154 99510	1119 92697	1087 11021	1056 17512
6 34	1568 00000	1469 82160	1361 71256	1285 87091	1223 56642	1169 27093	1120 55614	1076 02952	1034 79934	996 25280	959 9469
7 34	1542 00000	1453 17738	1360 89558	1285 85734	1223 56622	1169 27092	1120 55614	1076 02952	1034 79934	996 25280	959 9469
7 33	1542 00000	1451 32496	1333 70828	1242 53822	1170 14418	1107 4171	1051 28511	1000 06902	952 70818	908 47889	806 86036
8 33	1512 00000	1425 70739	1328 9288	1242 39674	1170 14114	1107 41704	1051 28510	1000 06902	952 70818	908 47889	866 86036
8 32	1512 00000	1425 46880	1313 0238	1203 72758	1120 16631	1048 77179	985 13438	927 20273	873 7199	823 83860	776 95333
9 32	1478 00000	1394 06508	1298 08294	1202 57954	1120 12982	1048 77081	985 13436	927 20 73	873 7199	-823 83860	776 95333
9 31	1478 00000	1394 04428	1292 55582	1 71 99810	1074 203 2	993 58574	922 26391	-857 54276	797 91625	742 39264	690 27122
10 31	1440 00000	1358 10983	1265 43619	1165 95382	1073 86590	993 57339	922 26352	857 54275	797 91625	742 39264	690 27122
10 30	1440 00000	1358 10847	1264 39 24	1148 22936	1033 76373	942 26743	862 89168	791 23778	725 39964	664 21564	606 86905
1 30	1398 00000	1317 95898	1228 88420	1130 48075	1031 47063	942 14418	-862 88668	791 23361	725 39964	-664 21564	606 86905
11 29	1398 00000	1317 95892	1228 7550	1124 30362	1001 89128	-895 73416	-807 34668	728 46981	656 30155	-589 40096	-526 81446
12 29	1352 00000	1273 71149	1187 82455	093 10789	992 01666	894 78318	807 29418	728 46753	656 30147	-589 40096	526 81446
12 28	1352 00000	1273 71149	1187 81259	1091 89167	976 8915	856 42766	756 26570	669 53 16	590 79640	518 06792	-450 19192
1 28	1302 00000	1225 42934	1142 35005	1051 69599	952 90779	851 23716	755 82698	669 50633	590 79529	518 06788	-450 19192
27	1302 00000	1225 42934	1142 34917	1051 53443	948 39386	826 6334	711 33295	-614 90560	529 12954	-450 37370	377 0914
14 7	1248 00000	1173 15162	-1092 63691	1005 65332	911 08625	809 74769	708 57301	614 68574	529 11703	-450 37315	377 109 2
26	1248 00000	1173 15162	1092 63685	1005 63686	910 27685	799 64835	675 80 48	-565 77299	-471 69781	386 53549	307 70 23
15 26	1190 00000	1116 90410	1038 81200	955 10555	864 84 1	767 18053	664 5024	564 25334	-47 58165	386 52901	307 70696
5 25	1190 00000	1116 90410	1038 81200	955 10420	-864 74581	764 79036	647 67389	-525 06945	-419 36601	326 88717	-242 17875
6 25	1128 00000	1056 70435	980 95915	900 20700	813 91164	720 89175	620 88396	-517 70228	-418 50399	326 82433	-242 17542
15 24	1128 00000	1056 70435	980 95915	900 26691	813 90107	720 51843	-615 75385	-494 10218	374 45525	-272 08898	180 80916
17 24	1062 00000	992 56479	919 13519	-841 29641	758 48418	669 8952	574 55158	-472 87129	369 72583	-271 59373	80 77536
17 23	1062 00000	992 56479	9 9 13519	841 29640	758 48329	669 85058	573 59275	-467 9629	339 91242	-223 89454	24 11 33
8 23	992 00000	924 49435	853 380	778 30189	698 7974	14 23780	523 74514	-426 46572	323 65949	220 90212	123 83545
9 22	992 00000	924 49435	853 3800	778 30189	698 79735	614 23346	523 61422	-424 48308	310 26034	185 67873	73 055
22	9 8 00000	852 49967	783 72269	71 35882	6 5 01707	5 4 18789	468 17610	376 04550	-277 166 1	177 67367	7 55 7
3 21	918 00000	852 49967	783 22 9	7 1 35882	675 01707	554 18754	-468 16181	375 7409	-273 62890	155 39903	31 79165
	-840 00000	776 58569	710 18448	640 52150	567 25848	-489 96820	-408 09083	320 86072	-267 30349	127 11177	-23 9431
0 20	840 00000	776 58565	710 18448	64 52 50	567 25848	-489 96818	-408 08953	320 82411	226 69547	12 41 92	0 00000
21 20	758 00000	696 75624	632 78163	565 83015	-495 6041	-421 3630	343 7600	-261 05907	172 79123	77 96807	23 2943
19	758 00000	696 75624	632 78163	565 83015	-495 6041	-42 73630	343 7739	-261 05545	172 71174	76 87197	3 79165
2 19	-672 00000	613 01424	-551 52661	-487 31523	-420 11508	349 60439	-275 38366	196 94155	113 59634	-24 42057	7 56
2 18	672 00000	613 01424	551 5266	-487 31522	-420 11508	349 60439	-275 38365	196 94125	113 58790	-24 26575	73 4055
3 18	-582 00000	-525 36202	-466 4291	-405 00023	340 83732	-273 65492	-203 10422	128 74878	50 02443	33 8289	123 83545
3 17	-582 00000	-525 36202	-466 42915	-405 00023	340 83732	-273 65492	-203 10422	128 74876	50 02368	33 84648	124 1 773
4 17	-488 00000	-433 80140	377 49692	318 90359	-257 80652	193 95014	127 02582	56 65344	17 64725	96 50466	180 7536
24 16	488 00000	-433 80140	377 49692	318 90359	-257 80652	193 95014	127 02582	56 65344	17 64730	96 50630	80 80916
25 16	390 00000	338 33387	-284 73609	-229 03994	171 05066	110 53817	47 22689	19 21875	89 21610	163 29680	24 17542
25 15	390 00000	338 33387	-284 73609	-229 03994	171 05066	110 538 7	-47 22689	19 21875	89 21610	163 29893	242 7875
6 15	-288 00000	-238 96061	188 15 61	135 42103	80 59206	-23 45685	36 23204	98 77345	164 53500	233 97939	307 70696
6.14	-288 00000	-238 96061	188 1516	35 42103	80 59206	-23 45685	36 23204	98 77345	164 53500	233 97940	307 0723
27.14	-182 00000	135 68261	87 74755	38 05642	13 55130	67 26361	123 30331	181 93792	243 49397	308 37798	377 10912
27.13	-182 00000	135 68261	87 74755	38 05642	13 55130	67 26361	123 30331	181 93792	243 49397	308 37798	377 10914
8.13	-72 00000	-28 50066	16 47278	63 04609	111 36476	161 59877	213 94883	268 65494	326 00839	386 36913	450 9192
28.12	72 00000	-28 50066	16 47278	63 04609	111 36476	161 59877	213 94883	268 65494	326 00839	386 36913	4 0 19192
29.12	42 00000	82 58456	124 50662	167 88002	212 83626	259 52863	308 13770	358 87868	412 0 173	467 85665	26 81446
29.11	42 00000	82 58456	124 50662	167 88002	212 83626	259 52863	308 13770	358 87868	412 01173	467 85665	526 81446
11	160 00000	197 57250	236 35166	276 43999	31 95578	361 03671	405 84460	452 57194	501 45069	552 76492	606 86905
30.10	160 00000	197 57250	236 35166	276 43999	317 95578	361 03671	405 84460	452 57194	501 45069	552 76492	606 86905
1 10	282 00000	316 462 0	352 00596	388 72149	426 71497	466 10926	507 04857	549 70416	594 28194	641 03341	690 2 122
1.9	282 00000	316 46270	352 00596	388 72149	426 71497	466 10926	507 04857	549 70416	594 28194	641 03341	690 27122
32 9	408 00000	439 25475	471 46790	504 72072	539 10677	574 73475	611 73210	650 24997	690 46983	732 61286	776 9533
32 8	408 00000	439 25475	471 46790	504 720 2	539 10677	574 73475	611 73210	650 24997	690 46983	732 61286	776 95333
33 8	538 00000	565 94831	594 73608	624 43443	655 12522	686 90344	719 88046	754 18814	789 98470	82 46266	866 86036
3 7	538 00000	565 94831	594 73608	624 43443	655 12522	686 90344	719 88046	754 18814	789 98470	827 46266	866 86036
4.7	672 00000	696 54311	721 80933	747 85989	774 76522	802 60707	831 48114	861 50074	892 80167	925 54902	959 94691
34.6	672 00000	696 54311	721 80933	747 85989	774 76522	802 60707	831 48114	861 50074	892 80167	925 54902	959 94691
5 6	8 0 00000	831 03889	852 68662	874 99471	898 02244	921 83855	946 52351	972 17253	998 89967	1026 84349	1056 17512
35 5	810 00000	831 03889	852 68662	874 99471	898 02244	921 83855	946 52351	972 17253	998 89967	1026 84349	1056 17512
36.5	952 00000	969 43544	987 36707	1005 83686	1024 89211	1044 59179	1064 99842	1086 19049	1108 26078	1131 32195	1155 51310
35.4	952 00000	969 43544	98 36707	1005 83686	1024 89311	1044 59179	1064 99842	1086 19049	1108 26078	1131 32195	1155 51310
37.4	1098 00000	1111 73258	1125 84992	1140 38458	1155 37400	1170 86155	1186 89801	1203 54341	1220 86961	1238 96384	1257 93374
37.3	1098 00000	1111 73258	1125 84992	1140 38458	1155 37400	1170 86 55	1186 89801	1203 54341	1220 86961	1238 96384	1257 93374
38.3	1248 00000	1257 93013	1268 13451	1278 63634	1289 46229	1300 64327	1312 21545	1324 22160	1336 71289	1349 75145	1363 41389
38.2	1248 00000	1257 93013	1268 13451	1278 63634	1289 46229	1300 64327	1312 21545	1324 22160	1336 71289	1349 75145	1363 4 389
39.2	1402 00000	1408 02797	1414 22027	1420 59079	1427 15552	1433 93296	1440 94480	1448 21664	1455 77914	1463 66949	1471 93356
39.1	1402 00000	1408 02797	1414 22027	1420 59079	1427 15552	1433 93296	1440 94480	1448 21664	1455 77914	1463 66949	1471 93356
40.1	1560 00000	1562 02597	1564 10669	1566 24677	1568 45154	1570 72717	1573 08088	1575 52120	1578 05833	1580 70467	1583 47549
40.0	1560.00000	1562 02597	1564 10669	1566 24677	1568 45154	1570 72717	1573 08088	1575 52120	1578 05833	1580 70467	1583 47549

V. СИЛЫ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ

Интенсивность перехода между вращательными уровнями J_{kl} и J'_{mn} пропорциональна

$$(\mu_x)^2 \, {}^{\chi}S_{J_{kl}J'_{mn}}(\gamma) = (2J+1)\,|(\mu_x)_{J_{kl}J'_{mn}}|^2.$$

Здесь μ_x — дипольный момент вдоль одной из главных осей инерции молекулы ($x = a$, b или c), а S — табулированная ниже величина, зависящая от уровней энергии и параметра асимметрии $\varkappa$. Индекс слева наверху от обозначения подветви соответствует той составляющей дипольного момента, которая обусловливает данный переход. Так, например, обозначение ${}^{c}Q_{10}$ соответствует переходу Q ветви ($\Delta J = 0$) с изменением K_{-1} на 1, K_1 на 0 и дипольным моментом μ_c, направленным вдоль оси c. Более подробное рассмотрение приводится в гл. 4. (Данные таблицы взяты из работы Кросса, Хайнера и Кинга [136].)

Переходы a,

Подветви		$\varkappa$		
${}^{c}Q_{1,0}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{c}Q_{-1,0}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	$\mp 0\ 5$	0
$1_{0,1}$	$1_{1,1}$	15000	15000	15000
$2_{0,2}$	$2_{1,2}$	25000	28223	31100
$3_{0,3}$	$3_{1,3}$	35000	45104	50431
$4_{0,4}$	$4_{1,4}$	45000	64494	70244
$5_{0,5}$	$5_{1,5}$	55000	84696	90073
$6_{0,6}$	$6_{1,6}$	65000	104928	109923
$7_{0,7}$	$7_{1,7}$	75000	125065	129799
$8_{0,8}$	$8_{1,8}$	85000	145135	149698
$9_{0,9}$	$9_{1,9}$	95000	165170	169614
$10_{0,10}$	$10_{1,10}$	105000	185187	189544
$11_{0,11}$	$11_{1,11}$	115000	205194	209484
$12_{0,12}$	$12_{1,12}$	125000	225195	229434
$2_{1,1}$	$2_{2,1}$	8333	8333	8333
$3_{1,2}$	$3_{2\ 2}$	14583	16278	18811
$4_{1,3}$	$4_{2,3}$	20250	26168	34242
$5_{1,4}$	$5_{2,4}$	25667	39338	52949
$6_{1,5}$	$6_{2,5}$	30952	56179	72319
$7_{1,6}$	$7_{2,6}$	36161	75597	91744
$8_{1,7}$	$8_{2,7}$	41319	95950	111231
$9_{1,8}$	$9_{2,8}$	46444	116333	130792
$10_{1,9}$	$10_{2,9}$	51545	136551	150418
$11_{1,10}$	$11_{2,10}$	56629	156642	170100
$12_{1,11}$	$12_{2,11}$	61699	176660	189825

c

		Подвеiви	
± 0 5	± 1	${}^{a}Q_{0,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{a}Q_{0,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd
15000	15000	$1_{1,0}$	$1_{1,1}$
32845	33333	$2_{1,0}$	$2_{2,1}$
52155	52500	$3_{3,0}$	$3_{3,1}$
71708	72000	$4_{4,0}$	$4_{4,1}$
91399	91667	$5_{5,0}$	$5_{5,1}$
111174	111429	$6_{6,0}$	$6_{6,1}$
131004	131250	$7_{7,0}$	$7_{7,1}$
150871	151111	$8_{8,0}$	$8_{8,1}$
170764	171000	$9_{9,0}$	$9_{9,1}$
190677	190909	$10_{10,0}$	$10_{10,1}$
210603	210834	$11_{11,0}$	$11_{11,1}$
230542	230769	$12_{12,0}$	$12_{12,1}$
8333	8333	$2_{1,1}$	$2_{1,2}$
21875	23333	$3_{2,1}$	$3_{2,2}$
39363	40500	$4_{3,1}$	$4_{3,2}$
57742	58667	$5_{4\ 1}$	$5_{4,2}$
76548	77381	$6_{5,1}$	$6_{5,2}$
95646	96429	$7_{6,1}$	$7_{6,2}$
114943	115694	$8_{7,1}$	$8_{7,2}$
134381	135111	$9_{8,1}$	$9_{8,2}$
153921	154636	$10_{9,1}$	$10_{9,2}$
173540	174242	$11_{10,1}$	$11_{10,2}$
193216	193910	$12_{11,1}$	$12_{11,2}$

$3_{2,1}$	$3_{3,1}$	8750	7403
$4_{2,2}$	$4_{3,2}$	15750	13221
$5_{2,3}$	$5_{3,3}$	22000	19105
$6_{2,4}$	$6_{3,4}$	27857	26374
$7_{2,5}$	$7_{3,5}$	33482	36237
$8_{2,6}$	$8_{3,6}$	38958	49682
$9_{2,7}$	$9_{3,7}$	44333	66864
$10_{2,8}$	$10_{3,8}$	49636	86630
$11_{2,9}$	$11_{3,9}$	54886	107332
$12_{2,10}$	$12_{3,10}$	60096	128002
$4_{3,1}$	$4_{4,1}$	9000	7587
$5_{3,2}$	$5_{4,2}$	16500	13464
$6_{3,3}$	$6_{4,3}$	23214	18339
$7_{3,4}$	$7_{4,4}$	29464	22914
$8_{3,5}$	$8_{4,5}$	35417	28185
$9_{3,6}$	$9_{4,6}$	41167	35293
$10_{3,7}$	$10_{4,7}$	46773	45350
$11_{3,8}$	$11_{4,8}$	52273	59213
$12_{3,9}$	$12_{4,9}$	57692	76888
$5_{4,1}$	$5_{5,1}$	9167	7777
$6_{4,2}$	$6_{5,2}$	17024	14084
$7_{4,3}$	$7_{5,3}$	24107	19340
$8_{4,4}$	$8_{5,4}$	30694	23768
$9_{4,5}$	$9_{5,5}$	36944	27638
$10_{4,6}$	$10_{5,6}$	42955	31542
$11_{4,7}$	$11_{5,7}$	48788	36457
$12_{4,8}$	$12_{5,8}$	54487	43527

6406	5944	5833	$3_{1,2}$	$3_{1,3}$
13196	15598	18000	$4_{2,2}$	$4_{2,3}$
23397	30662	33000	$5_{3,2}$	$5_{3,3}$
38620	47709	49524	$6_{4,2}$	$6_{4,3}$
57062	65399	66964	$7_{5,2}$	$7_{5,3}$
76155	83565	85000	$8_{6,2}$	$8_{6,3}$
95251	102089	103444	$9_{7,2}$	$9_{7,3}$
114393	120880	122183	$10_{8,2}$	$10_{8,3}$
133621	139873	141136	$11_{9,2}$	$11_{9,3}$
152940	159022	160256	$12_{10,2}$	$12_{10,3}$
6026	4847	4500	$4_{1,3}$	$4_{1,4}$
11058	11750	14667	$5_{2,3}$	$5_{2,4}$
17488	23981	27857	$6_{3,3}$	$6_{3,4}$
27745	39794	42857	$7_{4,3}$	$7_{4,4}$
43063	56506	59028	$8_{5,3}$	$8_{5,4}$
61523	73754	76000	$9_{6,3}$	$9_{6,4}$
80547	91464	93546	$10_{7,3}$	$10_{7,4}$
99473	109542	111515	$11_{8,3}$	$11_{8,4}$
118383	127913	129808	$12_{9,3}$	$12_{9,4}$
6127	4374	3667	$5_{1,4}$	$5_{1,5}$
10758	9464	12381	$6_{2,4}$	$6_{2,5}$
15156	18769	24107	$7_{3,4}$	$7_{3,5}$
21441	33034	37778	$8_{4,4}$	$8_{4,5}$
31860	49002	52778	$9_{5,4}$	$9_{5,5}$
47402	65474	68727	$10_{6,4}$	$10_{6,5}$
66028	82425	85379	$11_{7,4}$	$11_{7,5}$
85120	99805	102564	$12_{8,4}$	$12_{8,5}$

Переходы a

Подветви		$\varkappa$		
${}^{c}Q_{1,0}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{c}Q_{-1,0}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	∓ 0.5	0
$6_{5,1}$	$6_{6,1}$	9286	7913	6271
$7_{5,2}$	$7_{6,2}$	17411	14552	11116
$8_{5,3}$	$8_{6,3}$	24792	20246	14956
$9_{5,4}$	$9_{6,4}$	31667	25157	18940
$10_{5,5}$	$10_{6,5}$	38182	29364	25162
$11_{5,6}$	$11_{6,6}$	44432	32945	35783
$12_{5,7}$	$12_{6,7}$	50481	36135	51610
$7_{6,1}$	$7_{7,1}$	9375	8011	6383
$8_{6,2}$	$8_{7,2}$	17708	14899	11514
$9_{6,3}$	$9_{7,3}$	25333	20931	15562
$10_{6,4}$	$10_{7,4}$	32455	26254	18837
$11_{6,5}$	$11_{7,5}$	39205	30943	22510
$12_{6,6}$	$12_{7,6}$	45673	35027	28709
$8_{7,1}$	$8_{8,1}$	9444	8087	6468
$9_{7,2}$	$9_{8,2}$	17944	15167	11832
$10_{7,3}$	$10_{8,3}$	25773	21462	16215
$11_{7,4}$	$11_{8,4}$	33106	27105	19675
$12_{7,5}$	$12_{8,5}$	40064	32174	22501
$9_{8,1}$	$9_{9,1}$	9500	8146	6535
$10_{8,2}$	$10_{9,2}$	18136	15380	12081
$11_{8,3}$	$11_{9,3}$	26136	21887	16748
$12_{8,4}$	$12_{9,4}$	33654	27788	20570

		Подветви	
±0.5	±1	${}^{a}Q_{0,1}$ $J \quad K_{-1} + K_1$ even	${}^{a}Q_{0,-1}$ $J + K_{-1} + K_1$ odd
4244	3095	$6_{1,5}$	$6_{1,6}$
8220	10714	$7_{2,5}$	$7_{2,6}$
14996	21250	$8_{3,5}$	$8_{3,6}$
27035	33778	$9_{4,5}$	$9_{4,6}$
42308	47727	$10_{5,5}$	$10_{5,6}$
58220	62727	$11_{6,5}$	$11_{6,6}$
74526	78526	$12_{7,5}$	$12_{7,6}$
4273	2679	$7_{1,6}$	$7_{1,7}$
7682	9444	$8_{2,6}$	$8_{2,7}$
12549	19000	$9_{3,6}$	$9_{3,7}$
21925	30545	$10_{4,6}$	$10_{4,7}$
36052	43561	$11_{5,6}$	$11_{5,7}$
51607	57692	$12_{6,6}$	$12_{6,7}$
4346	2361	$8_{1,7}$	$8_{1,8}$
7594	8444	$9_{2,7}$	$9_{2,8}$
11172	17182	$10_{3,7}$	$10_{3,8}$
18011	27879	$11_{4,7}$	$11_{4,8}$
30163	40064	$12_{5,7}$	$12_{5,8}$
4418	2111	$9_{1,8}$	$9_{1,9}$
7731	7636	$10_{2,8}$	$10_{2,9}$
10598	15682	$11_{3,8}$	$11_{3,9}$
15383	25641	$12_{4,8}$	$12_{4,9}$

$10_{9,1}$ $11_{9,2}$ $12_{9,3}$	$10_{10,1}$ $11_{10,2}$ $12_{10,3}$	9545 18295 26442	8194 15554 22237	6588 12280 17176	4479 7933 10563	1909 6970 14423	$10_{1,9}$ $11_{2,9}$ $12_{3,9}$	$10_{1\ 10}$ $11_{2,10}$ $12_{3,10}$
$11_{10,1}$ $12_{10,2}$	$11_{11,1}$ $12_{11,2}$	9583 18429	8234 15699	6631 12443	4530 8126	1742 6410	$11_{1,10}$ $12_{2,10}$	$11_{1,11}$ $12_{2,11}$
$12_{11,1}$	$12_{12,1}$	9615	8268	6667	4571	1603	$12_{1,11}$	$12_{1,12}$

${}^{c}R_{1,0}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{c}P_{-1,0}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	$+1$	∓ 0.5	0	$\pm 0\ 5$	± 1	${}^{a}R_{0,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{a}P_{0,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even
$0_{0,0}$	$1_{1,0}$	10000	10000	10000	10000	10000	$0_{0,0}$	$1_{0,1}$
$1_{1,0}$	$2_{2,0}$	15000	16934	18660	19707	20000	$1_{0,1}$	$2_{0,2}$
$2_{2,0}$	$3_{3,0}$	25000	25893	27201	29029	30000	$2_{0,2}$	$3_{0,3}$
$3_{3,0}$	$4_{4,0}$	35000	35773	36728	38312	40000	$3_{0,3}$	$4_{0,4}$
$4_{4,0}$	$5_{5,0}$	45000	45745	46619	47897	50000	$4_{0,4}$	$5_{0,5}$
$5_{5,0}$	$6_{6,0}$	55000	55730	56582	57727	60000	$5_{0,5}$	$6_{0,6}$
$6_{6,0}$	$7_{7,0}$	65000	65721	66562	67660	70000	$6_{0,6}$	$7_{0,7}$
$7_{7,0}$	$8_{8,0}$	75000	75714	76549	77628	80000	$7_{0,7}$	$8_{0,8}$
$8_{8,0}$	$9_{9,0}$	85000	85708	86539	87610	90000	$8_{0,8}$	$9_{0,9}$
$9_{9,0}$	$10_{10,0}$	95000	95704	96531	97597	100000	$9_{0,9}$	$10_{0,10}$
$10_{10,0}$	$11_{11,0}$	105000	105701	106525	107588	110000	$10_{0,10}$	$11_{0,11}$
$11_{11,0}$	$12_{12,0}$	115000	115698	116519	117580	120000	$11_{0,11}$	$12_{0,12}$

Переходы *a*, *c*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^{c}R_{1,0}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{c}P_{-1,0}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5	± 1	${}^{a}R_{0,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{a}P_{0,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even
$1_{0,1}$	$2_{1,1}$	15000	15000	15000	15000	15000	$1_{1,0}$	$2_{1,1}$
$2_{1,1}$	$3_{2,1}$	16667	22500	25581	26509	26667	$2_{1,1}$	$3_{1,2}$
$3_{2,1}$	$4_{3,1}$	26250	29261	33801	36902	37500	$3_{1,2}$	$4_{1,3}$
$4_{3,1}$	$5_{4,1}$	36000	38400	41758	46530	48000	$4_{1,3}$	$5_{1,4}$
$5_{4,1}$	$6_{5,1}$	45833	48106	50867	55604	58333	$5_{1,4}$	$6_{1,5}$
$6_{5,1}$	$7_{6,1}$	55714	57930	60533	64605	68571	$6_{1,5}$	$7_{1,6}$
$7_{6,1}$	$8_{7,1}$	65625	67805	70356	73938	78750	$7_{1,6}$	$8_{1,7}$
$8_{7,1}$	$9_{8,1}$	75556	77710	80235	83593	88889	$8_{1,7}$	$9_{1,8}$
$9_{8,1}$	$10_{9,1}$	85500	87636	90142	93412	99000	$9_{1,8}$	$10_{1,9}$
$10_{9,1}$	$11_{10,1}$	95455	97576	100068	103301	109091	$10_{1,9}$	$11_{1,10}$
$11_{10,1}$	$12_{11,1}$	105416	107526	110008	113219	119166	$11_{1,10}$	$12_{1,11}$
$2_{0,2}$	$3_{1,2}$	20000	18636	17345	16724	16667	$2_{2,0}$	$3_{2,1}$
$3_{1,2}$	$4_{2,2}$	18750	29055	30992	30230	30000	$3_{2,1}$	$4_{2,2}$
$4_{2,2}$	$5_{3,2}$	28000	34387	41441	42462	42000	$4_{2,2}$	$5_{2,3}$
$5_{3,2}$	$6_{4,2}$	37500	41961	49227	53738	53333	$5_{2,3}$	$6_{2,4}$
$6_{4,2}$	$7_{5,2}$	47143	51182	56697	64087	64286	$6_{2,4}$	$7_{2,5}$
$7_{5,2}$	$8_{6,2}$	56875	60756	65450	73564	75000	$7_{2,5}$	$8_{2,6}$
$8_{6,2}$	$9_{7,2}$	66667	70451	74899	82413	85556	$8_{2,6}$	$9_{2,7}$
$9_{7,2}$	$10_{8,2}$	76500	80218	84567	91174	96000	$9_{2,7}$	$10_{2,8}$
$10_{8,2}$	$11_{9,2}$	86364	90031	94328	100297	106364	$10_{2,8}$	$11_{2,9}$
$11_{9,2}$	$12_{10,2}$	96250	99880	104134	109796	116666	$11_{2,9}$	$12_{2,10}$
$3_{0,3}$	$4_{1,3}$	25000	20331	18001	17567	17500	$3_{3,0}$	$4_{3,1}$
$4_{1,3}$	$5_{2,3}$	21000	34848	33475	32109	32000	$4_{3,1}$	$5_{3,2}$

$5_{2,3}$	$6_{3,3}$	30000	41218
$6_{3,3}$	$7_{4,3}$	39286	46575
$7_{4,3}$	$8_{5,3}$	48750	54876
$8_{5,3}$	$9_{6,3}$	58333	64092
$9_{6,3}$	$10_{7,3}$	68000	73557
$10_{7,3}$	$11_{8,3}$	77727	83147
$11_{8,3}$	$12_{9,3}$	87500	92819
$4_{0,4}$	$5_{1,4}$	30000	20650
$5_{1,4}$	$6_{2,4}$	23333	38686
$6_{2,4}$	$7_{3,4}$	32143	48639
$7_{3,4}$	$8_{4,4}$	41250	52676
$8_{4,4}$	$9_{5,4}$	50556	59229
$9_{5,4}$	$10_{6,4}$	60000	67888
$10_{6,4}$	$11_{7,4}$	69546	77064
$11_{7,4}$	$12_{8,4}$	79167	86444
$5_{0,5}$	$6_{1,5}$	35000	20660
$6_{1,5}$	$7_{2,5}$	25714	40254
$7_{2,5}$	$8_{3,5}$	34375	54914
$8_{3,5}$	$9_{4,5}$	43333	60334
$9_{4,5}$	$10_{5,5}$	52500	64543
$10_{5,5}$	$11_{6,5}$	61818	72156
$11_{6,5}$	$12_{7,5}$	71250	80944
$6_{0,6}$	$7_{1,6}$	40000	20793
$7_{1,6}$	$8_{2,6}$	28125	40367
$8_{2,6}$	$9_{3,6}$	36667	58807
$9_{3,6}$	$10_{4,6}$	45500	68406
$10_{4,6}$	$11_{5,6}$	54546	71334
$11_{5,6}$	$12_{6,6}$	63750	77023

47032	45219	45000	$5_{3,2}$	$6_{3,3}$	$7_{3,4}$
57381	57683	57143	$6_{3,3}$	$7_{3,4}$	$8_{3,5}$
64788	69691	68750	$7_{3,4}$	$8_{3,5}$	$9_{3,6}$
71834	80981	80000	$8_{3,5}$	$9_{3,6}$	$10_{3,7}$
80274	91312	91000	$9_{3,6}$	$10_{3,7}$	$11_{3,8}$
89526	100665	101818	$10_{3,7}$	$11_{3,8}$	$12_{3,9}$
90948	109320	112500	$11_{3,8}$		
18478	18082	18000	$4_{1,0}$	$5_{4,1}$	$6_{5,1}$
34370	33475	33333	$5_{4,1}$	$6_{1,2}$	$7_{5,2}$
49439	47326	47143	$6_{4,2}$	$7_{4,3}$	$8_{5,3}$
63082	60238	60000	$7_{4,3}$	$8_{4,4}$	$9_{5,4}$
73357	72645	72222	$8_{4,4}$	$9_{4,5}$	$10_{5,5}$
80428	84877	84000	$9_{4,5}$	$10_{4,6}$	$11_{5,6}$
87093	96881	95455	$10_{1,6}$	$11_{4,7}$	$12_{5,7}$
95254	108226	106666	$11_{4,7}$	$12_{4,8}$	
18847	18422	18333	$5_{5,0}$	$6_{5,1}$	$7_{6,1}$
35224	34447	34286	$6_{5,1}$	$7_{5,2}$	$8_{6,2}$
50352	48971	48750	$7_{5,2}$	$8_{5,3}$	$9_{6,3}$
65354	62490	62222	$8_{5,3}$	$9_{5,4}$	$10_{6,4}$
79136	75309	75000	$9_{5,4}$	$10_{5,5}$	$11_{6,5}$
89354	87664	87273	$10_{5,5}$	$11_{5,6}$	$12_{6,6}$
96120	99820	99167	$11_{5,6}$		
19108	18664	18571	$6_{6,0}$		
35988	35171	35000	$7_{6,1}$		
51410	50241	50000	$8_{6,2}$		
66193	64301	64000	$9_{6,3}$		
81252	77627	77273	$10_{6,4}$		
95192	90399	90000	$11_{6,5}$		

Переходы *a*, *c*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^{c}R_{1,0}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{c}P_{-1,0}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5	± 1	${}^{a}R_{0,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{a}P_{0,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even
$7_{0,7}$	$8_{1,7}$	45000	20990	19300	18844	18750	$7_{7,0}$	$8_{7,1}$
$8_{1,7}$	$9_{2,7}$	30556	40255	36587	35733	35556	$8_{7,1}$	$9_{7,2}$
$9_{2,7}$	$10_{3,7}$	39000	60147	52457	51252	51000	$9_{7,2}$	$10_{7,3}$
$10_{3,7}$	$11_{4,7}$	47727	75043	67350	65775	65455	$10_{7,3}$	$11_{7,4}$
$11_{4,7}$	$12_{5,7}$	56667	79651	81971	79549	79167	$11_{7,4}$	$12_{7,5}$
$8_{0,8}$	$9_{1,8}$	50000	21170	19449	18985	18889	$8_{8,0}$	$9_{8,1}$
$9_{1,8}$	$10_{2,8}$	33080	40430	37059	36182	36000	$9_{8,1}$	$10_{8,2}$
$10_{2,8}$	$11_{3,8}$	41364	59963	53330	52078	51818	$10_{8,2}$	$11_{8,3}$
$11_{3,8}$	$12_{4,8}$	50000	78946	68596	66999	66667	$11_{8,3}$	$12_{8,4}$
$9_{0,9}$	$10_{1,9}$	55000	21315	19566	19097	19000	$9_{9,0}$	$10_{9,1}$
$10_{1,9}$	$11_{2,9}$	35454	40779	37443	36548	36364	$10_{9,1}$	$11_{9,2}$
$11_{2,9}$	$12_{3,9}$	43750	59640	54051	52766	52500	$11_{9,2}$	$12_{9,3}$
$10_{0,10}$	$11_{1,10}$	60000	21432	19662	19189	19091	$10_{10,0}$	$11_{10,1}$
$11_{1,10}$	$12_{2,10}$	37917	41138	37761	36854	36667	$11_{10,1}$	$12_{10,2}$
$11_{0,11}$	$12_{1,11}$	65000	21527	19742	19265	19167	$11_{11,0}$	$12_{11,1}$

${}^{c}R_{1,0}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^{c}P_{-1,0}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5	± 1	${}^{a}R_{0,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^{a}P_{0,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd
$1_{1,1}$	$2_{2,1}$	15000	15000	15000	15000	15000	$1_{1,1}$	$2_{1,2}$
$2_{2,1}$	$3_{3,1}$	25000	25710	26243	26564	26667	$2_{1,2}$	$3_{1,3}$

$3_{3\ 1}$	$4_{4\ 1}$	35000	35758	36540
$4_{4\ 1}$	$5_{5\ 1}$	45000	45743	46583
$5_{5\ 1}$	$6_{6\ 1}$	55000	55730	56576
$6_{6\ 1}$	$7_{7\ 1}$	65000	65721	66561
$7_{7\ 1}$	$8_{8\ 1}$	75000	75714	76550
$8_{8\ 1}$	$9_{9\ 1}$	85000	85708	86539
$9_{9\ 1}$	$10_{10\ 1}$	95000	95704	96531
$10_{10\ 1}$	$11_{11\ 1}$	105000	105701	106525
$11_{11\ 1}$	$12_{12\ 1}$	115000	115698	116519
$2_{1\ 2}$	$3_{2\ 2}$	16667	16667	16667
$3_{2\ 2}$	$4_{3\ 2}$	26250	28258	29391
$4_{3\ 2}$	$5_{4\ 2}$	36000	38290	40354
$5_{4\ 2}$	$6_{5\ 2}$	45833	48094	50537
$6_{5\ 2}$	$7_{6\ 2}$	55714	57929	60461
$7_{6\ 2}$	$8_{7\ 2}$	65625	67805	70340
$8_{7\ 2}$	$9_{8\ 2}$	75556	77710	80231
$9_{8\ 2}$	$10_{9\ 2}$	85500	87636	90142
$10_{9\ 2}$	$11_{10\ 2}$	95455	97576	100068
$11_{10\ 2}$	$12_{11\ 2}$	105416	107526	110008
$3_{1\ 3}$	$4_{2\ 3}$	18750	18207	17796
$4_{2\ 3}$	$5_{3\ 3}$	28000	31148	32063
$5_{3\ 3}$	$6_{4\ 3}$	37500	41486	44187
$6_{4\ 3}$	$7_{5\ 3}$	47143	51127	54949
$7_{5\ 3}$	$8_{6\ 3}$	56875	60749	64999
$8_{6\ 3}$	$9_{7\ 3}$	66667	70450	74791
$9_{7\ 3}$	$10_{8\ 3}$	76500	80217	84543
$10_{8\ 3}$	$11_{9\ 3}$	86364	90031	94320
$11_{9\ 3}$	$12_{10\ 3}$	96250	99880	104133

37410	37,00	166667	166667	17,064	17,00
47478	48000	29882	30000	32074	32000
,7,78	,8333	416,7	42000	45001	45000
67607	68571	,2600	,3333	,6948	,7143
77609	787,0	63088	64286	68208	68750
87603	88889	73291	7,000	78939	80000
97593	99000	83338	8,,56	89339	91000
107587	109091	9,,314	96000	99469	101818
117,80	119166	103262	106364	109453	112500
		113205	116666		

3 1	2 1	3 1	2 1	4 1	3 1
4 1	3 2	4 1	3 2	, 1	4 3
,1,	4 2	,1,	4 2	9 1	,3 3
6 1	,2 1	6 1	,2 1	6 1	6 3
7 1	6,	7 1	6,	7 1	7 3
8 1	7,	8 1	7,	8 1	,3 6
9 1	8 2	9 1	8 2	9 1	8 3
,1,	9 2	,1,	9 2	,1,	9 3
11 1	10 2	11 1	10 2	11 1	10 3
11	11,	11	11,	11	11 3

4 1	3 2	4 1	3 2	4 3	3 2
, 1	4 2	, 1	4 2	, 3	4 3
6 1	,2 4	6 1	,2 4	6 3	,3 4
7 1	6 2	7 1	6 2	7 3	6 3
8 1	,2 6	8 1	,2 6	8 3	,3 5
9 1	7 2	9 1	7 2	9 3	7 3
,1	8 2	,1	8 2	,3 6	8 3
10 1	9 2	10 1	9 2	10 3	9 3
11 1	10 2	11 1	10 2	11 3	10 3
12 1	11,	12 1	11,	12 3	11 3

Переходы a_1

Подветви		$\varkappa$		
${}^{c}R_{1,0}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^{c}P_{-1,0}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	∓ 0.5	0
$4_{1,1}$	$5_{2,4}$	21000	19363	18449
$5_{2,4}$	$6_{3,4}$	30000	33887	33934
$6_{3,4}$	$7_{4,4}$	39286	45000	47370
$7_{1,4}$	$8_{5,4}$	48750	54655	59178
$8_{5,4}$	$9_{6,4}$	58333	64063	69788
$9_{6,4}$	$10_{7,4}$	68000	73554	79716
$10_{7,4}$	$11_{8,4}$	77727	83147	89384
$11_{8,4}$	$12_{9,4}$	87500	92819	99012
$5_{1,5}$	$6_{2,5}$	23333	20137	18843
$6_{2,5}$	$7_{3,5}$	32143	36189	35151
$7_{3,5}$	$8_{4,5}$	41250	48511	49684
$8_{4,5}$	$9_{5,5}$	50556	58512	62686
$9_{5,5}$	$10_{6,5}$	60000	67785	74286
$10_{6,5}$	$11_{7,5}$	69546	77050	84774
$11_{7,5}$	$12_{8,5}$	79167	86442	94594
$6_{1,6}$	$7_{2,6}$	25714	20629	19107
$7_{2,6}$	$8_{3,6}$	34375	37948	35978
$8_{3,6}$	$9_{4,6}$	43333	51721	51284
$9_{4,6}$	$10_{5,6}$	52500	62496	65297
$10_{5,6}$	$11_{6,6}$	61818	71831	78026
$11_{6,6}$	$12_{7,6}$	71250	80896	89476

Подветви			
± 0.5	± 1	${}^{a}R_{0,1}$ $J+K_{-1}\pm K_1$ odd	${}^{a}P_{0,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd
18082	18000	$4_{4,1}$	$5_{4,2}$
33473	33333	$5_{4,2}$	$6_{4,3}$
47311	47143	$6_{4,3}$	$7_{4,4}$
60145	60000	$7_{4,4}$	$8_{4,5}$
72255	72222	$8_{4,5}$	$9_{4,6}$
83787	84000	$9_{4,6}$	$10_{4,7}$
94830	95455	$10_{4,7}$	$11_{4,8}$
105459	106666	$11_{4,8}$	$12_{4,9}$
18422	18333	$5_{5,1}$	$6_{5,2}$
34447	34286	$6_{5,2}$	$7_{5,3}$
48970	48750	$7_{5,3}$	$8_{5,4}$
62483	62222	$8_{5,4}$	$9_{5,5}$
75273	75000	$9_{5,5}$	$10_{5,6}$
87504	87273	$10_{5,6}$	$11_{5,7}$
99259	99167	$11_{5,7}$	$12_{5,8}$
18664	18571	$6_{6,1}$	$7_{6,2}$
35171	35000	$7_{6,2}$	$8_{6,3}$
50241	50000	$8_{6,3}$	$9_{6,4}$
64301	64000	$9_{6,4}$	$10_{6,5}$
77624	77273	$10_{6,5}$	$11_{6,6}$
90385	90000	$11_{6,6}$	$12_{6,7}$

$7_{1,7}$	$8_{2,7}$	28125	20944	19300
$8_{2,7}$	$9_{3,7}$	36667	39200	36585
$9_{3,7}$	$10_{4,7}$	45500	54420	52436
$10_{4,7}$	$11_{5,7}$	54546	66365	67167
$11_{5,7}$	$12_{6,7}$	63750	76087	80851
$8_{1,8}$	$9_{2,8}$	30556	21157	19449
$9_{2,8}$	$10_{3,8}$	39000	40063	37061
$10_{3,8}$	$11_{4,8}$	47727	56523	53327
$11_{4,8}$	$12_{5,8}$	56667	69870	68563
$9_{1,9}$	$10_{2,9}$	33000	21311	19566
$10_{2,9}$	$11_{3,9}$	41364	40664	37443
$11_{3,9}$	$12_{4,9}$	50000	58070	54050
$10_{1,10}$	$11_{2,10}$	35454	21431	19662
$11_{2,10}$	$12_{3,10}$	43750	41102	37761
$11_{1,11}$	$12_{2,11}$	37917	21526	19742

18844	18750	$7_{7,1}$	$8_{7,2}$
35733	35556	$8_{7,2}$	$9_{7,3}$
51252	51000	$9_{7,3}$	$10_{7,4}$
65775	65455	$10_{7,4}$	$11_{7,5}$
79549	79167	$11_{7,5}$	$12_{7,6}$
18985	18889	$8_{8,1}$	$9_{8,2}$
36182	36000	$9_{8,2}$	$10_{8,3}$
52078	51818	$10_{,3}$	$11_{8,4}$
66999	66667	$11_{8,1}$	$12_{8,5}$
19097	19000	$9_{9,1}$	$10_{9,2}$
36548	36364	$10_{9,2}$	$11_{9,3}$
52766	52500	$11_{9,3}$	$12_{9,4}$
19189	19091	$10_{10,1}$	$11_{10,2}$
36854	36667	$11_{10,2}$	$12_{10,3}$
19265	19167	$11_{11,1}$	$12_{11,2}$

Переходы a, c

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
$^{c}Q_{1\,2}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	$^{c}Q_{1\,2}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓1	$+0.5$	0	$+0.5$	$+1$	$^{Q}_{1}$ $J\ K_{-1}+K_1$ even	$^{Q}_{1}$ $J\ K_{-1}\ K_1$ odd
$2_{2\,0}$	$2_{1\,2}$	8333	5110	2233	488		$2_{0\,2}$	$2_{2\,1}$
$3_{3\,1}$	$3_{1\,3}$	14583	5722	1328	163		$3_{1\,2}$	$3_{3\,1}$
$4_{2\,2}$	$4_{1\,4}$	20250	4363	650	78		$4_{2\,2}$	$4_{4\,1}$
$5_{2\,3}$	$5_{1\,5}$	25667	2859	374	54		$5_{3\,2}$	$5_{5\,1}$
$6_{2\,4}$	$6_{1\,6}$	30952	1843	266	43		$6_{4\,2}$	$6_{6\,1}$
$7_{2\,5}$	$7_{1\,7}$	36161	1262	218	35		$7_{5\,2}$	$7_{7\,1}$
$8_{2\,6}$	$8_{1\,8}$	41319	945	183	30		$8_{6\,2}$	$8_{8\,1}$
$9_{2\,7}$	$9_{1\,9}$	46444	770	160	26		$9_{7\,2}$	$9_{9\,1}$
$10_{2\,8}$	$10_{1\,10}$	51545	664	141	23		$10_{8\,2}$	$10_{10\,1}$
$11_{2\,9}$	$11_{1\,11}$	56629	590	125	21		$11_{9\,2}$	$11_{11\,1}$
$12_{2\,10}$	$12_{1\,12}$	61699	533	115	19		$12_{10\,2}$	$12_{12\,1}$
$3_{3\,0}$	$3_{2\,2}$	8750	7055	4522	1458		$3_{0\,3}$	$3_{2\,2}$
$4_{3\,1}$	$4_{2\,3}$	15750	11214	4568	638		$4_{1\,3}$	$4_{3\,2}$
$5_{3\,2}$	$5_{2\,4}$	22000	12576	2754	274		$5_{2\,3}$	$5_{4\,2}$
$6_{3\,3}$	$6_{2\,5}$	27587	11283	1492	171		$6_{3\,3}$	$6_{5\,2}$
$7_{3\,4}$	$7_{2\,6}$	33482	8559	925	132		$7_{4\,3}$	$7_{6\,2}$
$8_{3\,5}$	$8_{2\,7}$	38958	5952	685	108		$8_{5\,3}$	$8_{7\,2}$
$9_{3\,6}$	$9_{2\,8}$	44333	4077	567	92		$9_{6\,3}$	$9_{8\,2}$
$10_{3\,7}$	$10_{2\,9}$	49636	2945	490	80		$10_{7\,3}$	$10_{9\,2}$
$11_{3\,8}$	$11_{2\,10}$	54886	2294	433	71		$11_{8\,3}$	$11_{10\,2}$
$12_{3\,9}$	$12_{2\,11}$	60096	1917	387	64		$12_{9\,3}$	$12_{11\,2}$
$4_{4\,0}$	$4_{3\,2}$	9000	7558	5617	2547		$4_{0\,4}$	$4_{2\,3}$
$5_{4\,1}$	$5_{3\,3}$	16500	13242	7983	1599		$5_{1\,4}$	$5_{3\,3}$

$6_{4,2}$	$6_{3,4}$	23214	17320	6820
$7_{4,3}$	$7_{3,5}$	29464	19464	4223
$8_{4,4}$	$8_{3,6}$	35417	19178	2433
$9_{4,5}$	$9_{3,7}$	41167	16526	1579
$10_{4,6}$	$10_{3,8}$	46773	12665	1205
$11_{4,7}$	$11_{3,9}$	52273	9080	1014
$12_{4,8}$	$12_{3,10}$	57692	6485	888
$5_{5,0}$	$5_{4,2}$	9167	7775	6052
$6_{5,1}$	$6_{4,3}$	17024	14062	9982
$7_{5,2}$	$7_{4,4}$	24107	19225	11103
$8_{5,3}$	$8_{4,5}$	30694	23287	9000
$9_{5,4}$	$9_{4,6}$	36944	26001	5708
$10_{5,5}$	$10_{4,7}$	42955	26852	3433
$11_{5,6}$	$11_{4,8}$	48788	25327	2306
$12_{5,7}$	$12_{4,9}$	54487	21546	1796
$6_{6,0}$	$6_{5,2}$	9286	7912	6257
$7_{6,1}$	$7_{5,3}$	17411	14550	10952
$8_{6,2}$	$8_{5,4}$	24792	20233	13841
$9_{6,3}$	$9_{5,5}$	31667	25098	14023
$10_{6,4}$	$10_{5,6}$	38182	29140	11121
$11_{6,5}$	$11_{5,7}$	44432	32202	7197
$12_{6,6}$	$12_{5,8}$	50481	33921	4472
$7_{7,0}$	$7_{6,2}$	9375	8011	6381
$8_{7,1}$	$8_{6,3}$	17708	14899	11480
$9_{7,2}$	$9_{6,4}$	25333	20930	15306
$10_{7,3}$	$10_{6,5}$	32455	26247	17406
$11_{7,4}$	$11_{6,6}$	39205	30913	16805
$12_{7,5}$	$12_{6,7}$	45673	34922	13192

681		$6_{2,1}$	$6_{4,3}$
374		$7_{3,1}$	$7_{5,3}$
273		$8_{4,1}$	$8_{6,3}$
222		$9_{5,1}$	$9_{7,3}$
188		$10_{6,4}$	$10_{8,3}$
163		$11_{7,1}$	$11_{9,3}$
144		$12_{8,4}$	$12_{10,3}$
3368		$5_{0,5}$	$5_{2,1}$
3054		$6_{1,5}$	$6_{3,4}$
1459		$7_{2,5}$	$7_{4,1}$
720		$8_{3,5}$	$8_{5,1}$
481		$9_{4,5}$	$9_{6,4}$
382		$10_{5,5}$	$10_{7,1}$
321		$11_{6,5}$	$11_{8,4}$
277		$12_{7,5}$	$12_{9,1}$
3863		$6_{0,6}$	$6_{2,5}$
4657		$7_{1,6}$	$7_{3,5}$
2772		$8_{2,6}$	$8_{4,5}$
1322		$9_{3,6}$	$9_{5,5}$
785		$10_{4,6}$	$10_{6,5}$
595		$11_{5,6}$	$11_{7,5}$
494		$12_{6,6}$	$12_{8,5}$
4141		$7_{0,7}$	$7_{2,6}$
5982		$8_{1,7}$	$8_{3,6}$
4603		$9_{2,7}$	$9_{4,6}$
2348		$10_{3,7}$	$10_{5,6}$
1258		$11_{4,7}$	$11_{6,6}$
878		$12_{5,7}$	$12_{7,6}$

Переходы *a*, *c*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^cQ_{-1,2}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^cQ_{1,-2}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5	± 1	${}^aQ_{2,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^aQ_{-2,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd
$8_{8,0}$	$8_{7,2}$	9444	8087	6468	4302		$8_{0,8}$	$8_{2,7}$
$9_{8,1}$	$9_{7,3}$	17944	15167	11825	6888		$9_{1,8}$	$9_{3,7}$
$10_{8,2}$	$10_{7,4}$	25773	21462	16158	6602		$10_{2,8}$	$10_{4,7}$
$11_{8,3}$	$11_{7,5}$	33106	27105	19325	3955		$11_{3,8}$	$11_{5,7}$
$12_{8,4}$	$12_{7,6}$	40064	32170	20771	2027		$12_{4,8}$	$12_{6,7}$
$9_{9,0}$	$9_{8,2}$	9500	8146	6535	4403		$9_{0,9}$	$9_{2,8}$
$10_{9,1}$	$10_{8,3}$	18136	15380	12079	7464		$10_{1,9}$	$10_{3,8}$
$11_{9,2}$	$11_{8,4}$	26136	21887	16736	8319		$11_{2,9}$	$11_{4,8}$
$12_{9,3}$	$12_{8,5}$	33654	27788	20487	6108		$12_{3,9}$	$12_{5,8}$
$10_{10,0}$	$10_{9,2}$	9545	8194	6588	4474		$10_{0,10}$	$10_{2,9}$
$11_{10,1}$	$11_{9,3}$	18295	15554	12279	7835		$11_{1,10}$	$11_{3,9}$
$12_{10,2}$	$12_{9,4}$	26442	22237	17173	9567		$12_{2,10}$	$12_{4,9}$
$11_{11,0}$	$11_{10,2}$	9583	8234	6631	4528		$11_{0,11}$	$11_{2,10}$
$12_{11,1}$	$12_{10,3}$	18429	15699	12443	8090		$12_{1,11}$	$12_{3,10}$
$12_{12,0}$	$12_{11,2}$	9615	8268	6667	4571		$12_{0,12}$	$12_{2,11}$

${}^cR_{-1,2}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^cP_{1,-2}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5	± 1	${}^aR_{2,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^aP_{-2,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even
$1_{1,0}$	$2_{0,2}$	5000	3066	1340	293		$1_{0,1}$	$2_{2,0}$
$2_{1,1}$	$3_{0,3}$	10000	4167	1086	157		$2_{1,1}$	$3_{3,0}$

$3_{1,2}$	$4_{0,4}$	15 000	3 944
$4_{1,3}$	$5_{0,5}$	20 000	3 386
$5_{1,4}$	$6_{0,6}$	25 000	2 976
$6_{1,5}$	$7_{0,7}$	30 000	2 770
$7_{1,6}$	$8_{0,8}$	35 000	2 686
$8_{1,7}$	$9_{0,9}$	40 000	2 652
$9_{1,8}$	$10_{0,10}$	45 000	2 634
$10_{1,9}$	$11_{0,11}$	50 000	2 621
$11_{1,10}$	$12_{0,12}$	55 000	2 610
$2_{2,0}$	$3_{1,2}$	1 667	2 062
$3_{2,1}$	$4_{1,3}$	3 750	5 114
$4_{2,2}$	$5_{1,4}$	6 000	7 788
$5_{2,3}$	$6_{1,5}$	8 333	8 748
$6_{2,4}$	$7_{1,6}$	10 714	8 172
$7_{2,5}$	$8_{1,7}$	13 125	7 135
$8_{2,6}$	$9_{1,8}$	15 556	6 332
$9_{2,7}$	$10_{1,9}$	18 000	5 885
$10_{2,8}$	$11_{1,10}$	20 455	5 673
$11_{2,9}$	$12_{1,11}$	22 917	5 570
$3_{3,0}$	$4_{2,2}$	1 250	1 176
$4_{3,1}$	$5_{2,3}$	3 000	3 166
$5_{3,2}$	$6_{2,4}$	5 000	6 089
$6_{3,3}$	$7_{2,5}$	7 143	9 630
$7_{3,4}$	$8_{2,6}$	9 375	12 493
$8_{3,5}$	$9_{2,7}$	11 667	13 383
$9_{3,6}$	$10_{2,8}$	14 000	12 500
$10_{3,7}$	$11_{2,9}$	16 364	11 048
$11_{3,8}$	$12_{2,10}$	18 750	9 884

800	123	$3_{2,1}$	$4_{4,0}$
696	117	$4_{3,1}$	$5_{5,0}$
667	114	$5_{4,1}$	$6_{6,0}$
656	112	$6_{5,1}$	$7_{7,0}$
649	111	$7_{6,1}$	$8_{8,0}$
644	110	$8_{7,1}$	$9_{9,0}$
640	109	$9_{8,1}$	$10_{10,0}$
637	109	$10_{9,1}$	$11_{11,0}$
634	108	$11_{10,1}$	$12_{12,0}$
1 905	776	$2_{0,2}$	$3_{2,1}$
2 884	480	$3_{1,2}$	$4_{3,1}$
2 336	310	$4_{2,2}$	$5_{4,1}$
1 768	268	$5_{3,2}$	$6_{5,1}$
1 529	254	$6_{4,2}$	$7_{6,1}$
1 445	246	$7_{5,2}$	$8_{7,1}$
1 406	240	$8_{6,2}$	$9_{8,1}$
1 380	235	$9_{7,2}$	$10_{9,1}$
1 360	232	$10_{8,2}$	$11_{10,1}$
1 344	229	$11_{9,2}$	$12_{11,1}$
1 316	1 061	$3_{0,3}$	$4_{2,2}$
3 516	1 032	$4_{1,3}$	$5_{3,2}$
4 448	613	$5_{2,3}$	$6_{4,2}$
3 653	469	$6_{3,3}$	$7_{5,2}$
2 828	426	$7_{4,3}$	$8_{6,2}$
2 447	404	$8_{5,3}$	$9_{7,2}$
2 301	389	$9_{6,3}$	$10_{8,2}$
2 226	378	$10_{7,2}$	$11_{9,2}$
2 174	370	$11_{8,3}$	$12_{10,2}$

Переходы *a*, *c*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^{c}R_{-1,2}$ $J \mid K_{-1}+K_1$ even	${}^{c}P_{1,-2}$ $J \mid K_{-1}+K_1$ even	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5	± 1	${}^{a}R_{2,-1}$ $J \mid K_{-1} \mid K_1$ even	${}^{a}P_{-2,1}$ $J - K_{-1} - K_1$ even
$4_{4,0}$	$5_{3,2}$	1000	882	849	963		$4_{0,4}$	$5_{2,3}$
$5_{4,1}$	$6_{3,3}$	2500	2272	2651	1677		$5_{1,4}$	$6_{3,3}$
$6_{4,2}$	$7_{3,4}$	4286	4145	5108	1110		$6_{2,4}$	$7_{4,3}$
$7_{4,3}$	$8_{3,5}$	6250	6720	6025	747		$7_{3,4}$	$8_{5,3}$
$8_{4,4}$	$9_{3,6}$	8333	10196	5011	636		$8_{4,4}$	$9_{6,3}$
$9_{4,5}$	$10_{3,7}$	10500	14160	3947	590		$9_{5,4}$	$10_{7,3}$
$10_{4,6}$	$11_{3,8}$	12727	17215	3427	561		$10_{6,4}$	$11_{8,3}$
$11_{4,7}$	$12_{3,9}$	15000	18047	3214	540		$11_{7,4}$	$12_{9,3}$
$5_{5,0}$	$6_{4,2}$	833	730	638	723		$5_{0,5}$	$6_{2,4}$
$6_{5,1}$	$7_{4,3}$	2143	1898	1863	2013		$6_{1,5}$	$7_{3,4}$
$7_{5,2}$	$8_{4,4}$	3750	3384	4016	1833		$7_{2,5}$	$8_{4,4}$
$8_{5,3}$	$9_{4,5}$	5556	5182	6701	1165		$8_{3,5}$	$9_{5,4}$
$9_{5,4}$	$10_{4,6}$	7500	7437	7610	901		$9_{4,5}$	$10_{6,4}$
$10_{5,5}$	$11_{4,7}$	9545	10443	6398	809		$10_{5,5}$	$11_{7,4}$
$11_{5,6}$	$12_{4,8}$	11667	14380	5109	758		$11_{6,5}$	$12_{8,4}$
$6_{6,0}$	$7_{5,2}$	714	625	533	530		$6_{0,6}$	$7_{2,5}$
$7_{6,1}$	$8_{5,3}$	1875	1652	1470	1860		$7_{1,6}$	$8_{3,5}$
$8_{6,2}$	$9_{5,4}$	3333	2968	2958	2593		$8_{2,6}$	$9_{4,5}$
$9_{6,3}$	$10_{5,5}$	5000	4516	5406	1801		$9_{3,6}$	$10_{5,5}$

$10_{6,4}$	$11_{5,6}$	6818	6288
$11_{6,5}$	$12_{5,7}$	8750	8348
$7_{7,0}$	$8_{6,2}$	625	546
$8_{7,1}$	$9_{6,3}$	1667	1465
$9_{7,2}$	$10_{6,4}$	3000	2656
$10_{7,3}$	$11_{6,5}$	4545	4065
$11_{7,4}$	$12_{6,6}$	6250	5659
$8_{8,0}$	$9_{7,2}$	556	485
$9_{8,1}$	$10_{7,3}$	1500	1316
$10_{8,2}$	$11_{7,4}$	2727	2407
$11_{8,3}$	$12_{7,5}$	4167	3705
$9_{9,0}$	$10_{8,2}$	500	436
$10_{9,1}$	$11_{8,3}$	1364	1195
$11_{9,2}$	$12_{8,4}$	2500	2201
$10_{10,0}$	$11_{9,2}$	455	397
$11_{10,1}$	$12_{9,3}$	1250	1094
$11_{11,0}$	$12_{10,2}$	417	363

8298	1256		$10_{4,6}$	$11_{6,5}$
9203	1069		$11_{5,6}$	$12_{7,5}$
463	411		$7_{0,7}$	$8_{2,6}$
1267	1486		$8_{1,7}$	$9_{3,6}$
2402	2962		$9_{2,7}$	$10_{4,6}$
4106	2664		$10_{3,7}$	$11_{5,6}$
6816	1772		$11_{4,7}$	$12_{6,6}$
411	341		$8_{0,8}$	$9_{2,7}$
1129	1154		$9_{1,8}$	$10_{3,7}$
2119	2759		$10_{2,8}$	$11_{4,7}$
3398	3519		$11_{3,8}$	$12_{5,7}$
369	298		$9_{0,9}$	$10_{2,8}$
1021	932		$10_{1,9}$	$11_{3,8}$
1910	2276		$11_{2,9}$	$12_{4,8}$
335	268		$10_{0,10}$	$11_{2,9}$
933	797		$11_{1,10}$	$12_{3,9}$
307	244		$11_{0,11}$	$12_{2,10}$

Переходы a

Подветви		$\varkappa$		
${}^{c}R_{-1,2}$ $J+K_{-1}+K_{1}$ odd	${}^{c}P_{1,-2}$ $J+K_{-1}+K_{1}$ odd	∓ 1	∓ 0.5	0
$2_{2,1}$	$3_{1,3}$	1667	956	423
$3_{2,2}$	$4_{1,4}$	3750	1742	609
$4_{2,3}$	$5_{1,5}$	6000	2228	657
$5_{2,4}$	$6_{1,6}$	8333	2480	661
$6_{2,5}$	$7_{1,7}$	10714	2590	655
$7_{2,6}$	$8_{1,8}$	13125	2627	649
$8_{2,7}$	$9_{1,9}$	15556	2633	644
$9_{2,8}$	$10_{1,10}$	18000	2627	640
$10_{2,9}$	$11_{1,11}$	20455	2619	637
$11_{2,10}$	$12_{1,12}$	22917	2610	634
$3_{3,1}$	$4_{2,3}$	1250	1025	643
$4_{3,2}$	$5_{2,4}$	3000	2317	1159
$5_{3,3}$	$6_{2,5}$	5000	3522	1389
$6_{3,4}$	$7_{2,6}$	7143	4450	1442
$7_{3,5}$	$8_{2,7}$	9375	5049	1429
$8_{3,6}$	$9_{2,8}$	11667	5372	1403
$9_{3,7}$	$10_{2,9}$	14000	5507	1379
$10_{3,8}$	$11_{2,10}$	16364	5539	1360
$11_{3,9}$	$12_{2,11}$	18750	5523	1344
$4_{4,1}$	$5_{3,3}$	1000	869	664
$5_{4,2}$	$6_{3,4}$	2500	2168	1455
$6_{4,3}$	$7_{3,5}$	4286	3662	2018
$7_{4,4}$	$8_{3,6}$	6250	5157	2266

		Подветви	
± 0 5	± 1	${}^{a}R_{2,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^{a}P_{-2,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd
103		$2_{1,2}$	$3_{3,1}$
118		$3_{2,2}$	$4_{4,1}$
116		$4_{3,2}$	$5_{5,1}$
114		$5_{4,2}$	$6_{6,1}$
112		$6_{5,2}$	$7_{7,1}$
111		$7_{6,2}$	$8_{8,1}$
110		$8_{7,2}$	$9_{9,1}$
109		$9_{8,2}$	$10_{10,1}$
109		$10_{9,2}$	$11_{11,1}$
108		$11_{10,2}$	$12_{12,1}$
213		$3_{1,3}$	$4_{3,2}$
269		$4_{2,3}$	$5_{4,2}$
265		$5_{3,3}$	$6_{5,2}$
254		$6_{4,3}$	$7_{6,2}$
246		$7_{5,3}$	$8_{7,2}$
240		$8_{6,3}$	$9_{8,2}$
235		$9_{7,3}$	$10_{9,2}$
232		$10_{8,3}$	$11_{10,2}$
229		$11_{9,3}$	$12_{11,2}$
300		$4_{1,4}$	$5_{3,3}$
440		$5_{2,4}$	$6_{4,3}$
447		$6_{3,4}$	$7_{5,3}$
424		$7_{4,4}$	$8_{6,3}$

$8_{4,5}$	$9_{3,7}$	8333	647 1
$9_{4,6}$	$10_{3,8}$	10500	7475
$10_{4,7}$	$11_{3,9}$	12727	8130
$11_{4,8}$	$12_{3,10}$	15000	8481
$5_{5,1}$	$6_{4,3}$	833	729
$6_{5\ 2}$	$7_{4,4}$	2143	1889
$7_{5,3}$	$8_{4,5}$	3750	3329
$8_{5,4}$	$9_{4,6}$	5556	4947
$9_{5,5}$	$10_{4,7}$	7500	6629
$10_{5,6}$	$11_{4,8}$	9545	8239
$11_{5,7}$	$12_{4,9}$	11667	9627
$6_{6,1}$	$7_{5,3}$	714	625
$7_{6,2}$	$8_{5,4}$	1875	1651
$8_{6,3}$	$9_{5,5}$	3333	2962
$9_{6,4}$	$10_{5,6}$	5000	4489
$10_{6,5}$	$11_{5,7}$	6818	6181
$11_{6,6}$	$12_{5,8}$	8750	7975
$7_{7,1}$	$8_{6,3}$	625	546
$8_{7,2}$	$9_{6,4}$	1667	1465
$9_{7,3}$	$10_{6,5}$	3000	2656
$10_{7,4}$	$11_{6,6}$	4545	4062
$11_{7,5}$	$12_{6,7}$	6250	5646
$8_{8,1}$	$9_{7,3}$	556	485
$9_{8,2}$	$10_{7,4}$	1500	1316
$10_{8,3}$	$11_{7,5}$	2727	2407
$11_{8,4}$	$12_{7,6}$	4167	3704

2309	404	$8_{5,4}$	$9_{7,3}$
2272	389	$9_{6,4}$	$10_{8,3}$
2220	378	$10_{7,4}$	$11_{9,3}$
2173	370	$11_{8,4}$	$12_{10\ 3}$
601	346	$5_{1,5}$	$6_{3,4}$
1489	603	$6_{2,5}$	$7_{4,4}$
2360	656	$7_{3,5}$	$8_{5,4}$
2953	626	$8_{4,5}$	$9_{6,4}$
3209	589	$9_{5,5}$	$10_{7,4}$
3235	561	$10_{6,5}$	$11_{8,4}$
3171	540	$11_{7,5}$	$12_{9,4}$
527	357	$6_{1,6}$	$7_{3,5}$
1386	726	$7_{2,6}$	$8_{4,5}$
2400	873	$8_{3,6}$	$9_{5,5}$
3326	858	$9_{4,6}$	$10_{6,5}$
3940	804	$10_{5,6}$	$11_{7,5}$
4195	758	$11_{6,6}$	$12_{8,5}$
462	341	$7_{1,7}$	$8_{3,6}$
1251	793	$8_{2,7}$	$9_{4,6}$
2267	1069	$9_{3,7}$	$10_{5,6}$
3368	1110	$10_{4,7}$	$11_{6,6}$
4336	1050	$11_{5,7}$	$12_{7,6}$
411	317	$8_{1,8}$	$9_{3,7}$
1126	808	$9_{2,8}$	$10_{4,7}$
2082	1216	$10_{3,8}$	$11_{5,7}$
3209	1361	$11_{4,8}$	$12_{6,7}$

Переходы *a*, *c*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^{c}R_{-1,2}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^{c}P_{1,-2}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5	± 1	${}^{a}R_{2,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^{a}P_{-2,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd
$9_{9,1}$	$10_{8,3}$	500	436	369	290		$9_{1,9}$	$10_{3,8}$
$10_{9,2}$	$11_{8,4}$	1364	1195	1021	786		$10_{2,9}$	$11_{4,8}$
$11_{9,3}$	$12_{8,5}$	2500	2201	1904	1296		$11_{3,9}$	$12_{5,8}$
$10_{10,1}$	$11_{9,3}$	455	397	335	265		$10_{1,10}$	$11_{3,9}$
$11_{10,2}$	$12_{9,4}$	1250	1094	931	741		$11_{2,10}$	$12_{4,9}$
$11_{11,1}$	$12_{10,3}$	417	363	307	243		$11_{1,11}$	$12_{3,10}$

Переход *b*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^{b}Q_{-1,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{b}Q_{1,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5	± 1	${}^{b}Q_{1,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{b}Q_{-1,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even
$1_{1,0}$	$1_{0,1}$	15000	15000	15000	15000	15000	$1_{0,1}$	$1_{1,0}$
$2_{1,1}$	$2_{0,2}$	25000	21289	16667	12044	8333	$2_{1,1}$	$2_{2,0}$
$3_{1,2}$	$3_{0,3}$	35000	23196	14583	10583	8750	$3_{2,1}$	$3_{3,0}$
$4_{1,3}$	$4_{0,4}$	45000	22157	13527	10617	9000	$4_{3,1}$	$4_{4,0}$
$5_{1,4}$	$5_{0,5}$	55000	20634	13413	10753	9167	$5_{4,1}$	$5_{5,0}$

$6_{1,5}$	$6_{0,6}$	65000	19779
$7_{1,6}$	$7_{0,7}$	75000	19511
$8_{1,7}$	$8_{0,8}$	85000	19487
$9_{1,8}$	$9_{0,9}$	95000	19524
$10_{1,9}$	$10_{0,10}$	105000	19565
$11_{1,10}$	$11_{0,11}$	115000	19604
$12_{1,11}$	$12_{0,12}$	125000	19633
$2_{2,0}$	$2_{1,1}$	8333	12044
$3_{2,1}$	$3_{1,2}$	14583	24417
$4_{2,2}$	$4_{1,3}$	20250	36119
$5_{2,3}$	$5_{1,4}$	25667	43650
$6_{2,4}$	$6_{1,5}$	30952	45529
$7_{2,5}$	$7_{1,6}$	36161	43602
$8_{2,6}$	$8_{1,7}$	41319	41002
$9_{2,7}$	$9_{1,8}$	46444	39408
$10_{2,}$	$10_{1,9}$	51545	38815
$11_{2,9}$	$11_{1,10}$	56629	38701
$12_{2,10}$	$12_{1,11}$	61699	38736
$3_{3,}$	$3_{2,1}$	8750	10583
$4_{3,1}$	$4_{2,2}$	15750	20622
$5_{3,2}$	$5_{2,3}$	22000	32340
$6_{3,3}$	$6_{2,4}$	27857	45986
$7_{3,4}$	$7_{2,5}$	33482	58783
$8_{3,5}$	$8_{2,6}$	38958	66715
$9_{3,6}$	$9_{2,7}$	44333	68174
$10_{3,7}$	$10_{2,8}$	49636	65282
$11_{3,8}$	$11_{2,9}$	54886	61636
$12_{3,9}$	$12_{2,10}$	60096	59285

13484	10861	9286	$6_{5,1}$	$6_{6,0}$
13559	10943	9375	$7_{6,1}$	$7_{7,0}$
13620	11008	9444	$8_{7,1}$	$8_{8,0}$
13669	11060	9500	$9_{8,1}$	$9_{9,0}$
13710	11103	9545	$10_{9,1}$	$10_{10,0}$
13744	11139	9583	$11_{10,1}$	$11_{11,0}$
13774	11170	9615	$12_{11,1}$	$12_{12,0}$
16667	21289	25000	$2_{0,2}$	$2_{1,1}$
28872	24417	14583	$3_{1,2}$	$3_{2,1}$
31154	20622	15750	$4_{2,2}$	$4_{3,1}$
28164	20038	16500	$5_{3,2}$	$5_{4,1}$
26402	20356	17024	$6_{4,2}$	$6_{5,1}$
26163	20670	17411	$7_{5,2}$	$7_{6,1}$
26300	20926	17708	$8_{6,2}$	$8_{7,1}$
26465	21134	17944	$9_{7,2}$	$9_{8,1}$
26611	21307	18136	$10_{8,2}$	$10_{9,1}$
26737	21452	18295	$11_{9,2}$	$11_{10,1}$
26846	21576	18429	$12_{10,2}$	$12_{11,1}$
14583	23196	35000	$3_{0,3}$	$3_{1,2}$
31154	36119	20250	$4_{1,3}$	$4_{2,2}$
44017	32340	22000	$5_{2,3}$	$5_{3,2}$
45920	29422	23214	$6_{3,3}$	$6_{4,2}$
41862	29481	24107	$7_{4,3}$	$7_{5,2}$
39333	29932	24792	$8_{5,3}$	$8_{6,2}$
38859	30348	25333	$9_{6,3}$	$9_{7,2}$
38980	30705	25773	$10_{7,3}$	$10_{8,2}$
39182	31011	26136	$11_{8,3}$	$11_{9,2}$
39377	31275	26442	$12_{9,3}$	$12_{10,2}$

Переход *b*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^bQ_{-1,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^bQ_{1,-1}$ $J \quad K_{-1}+K_1$ even	∓ 1	∓ 0.5	0	$+0.5$	± 1	${}^bQ_{1,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^bQ_{-1,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even
$4_{4,0}$	$4_{3,1}$	9000	10617	13527	22157	45000	$4_{0,4}$	$4_{1,3}$
$5_{4,1}$	$5_{3,2}$	16500	20038	28164	43650	25667	$5_{1,4}$	$5_{2,3}$
$6_{4,2}$	$6_{3,3}$	23214	29422	45920	45986	27857	$6_{2,4}$	$6_{3,3}$
$7_{4,3}$	$7_{3,4}$	29464	39987	59402	39987	29464	$7_{3,4}$	$7_{4,3}$
$8_{4,4}$	$8_{3,5}$	35417	52950	60829	38601	30694	$8_{4,4}$	$8_{5,3}$
$9_{4,5}$	$9_{3,6}$	41167	67954	55712	38960	31667	$9_{5,4}$	$9_{6,3}$
$10_{4,6}$	$10_{3,7}$	46773	81732	52398	39466	32455	$10_{6,4}$	$10_{7,3}$
$11_{4,7}$	$11_{3,8}$	52273	89952	51626	39938	33106	$11_{7,4}$	$11_{8,3}$
$12_{4,8}$	$12_{3,9}$	57692	90961	51673	40360	33654	$12_{8,4}$	$12_{9,3}$
$5_{5,0}$	$5_{4,1}$	9167	10753	13413	20634	55000	$5_{0,5}$	$5_{1,4}$
$6_{5,1}$	$6_{4,2}$	17024	20356	26402	45529	30952	$6_{1,5}$	$6_{2,4}$
$7_{5,2}$	$7_{4,3}$	24107	29481	41862	58783	33482	$7_{2,5}$	$7_{3,4}$
$8_{5,3}$	$8_{4,4}$	30694	38601	60829	52950	35417	$8_{3,5}$	$8_{4,4}$
$9_{5,4}$	$9_{4,5}$	36944	48332	74882	48332	36944	$9_{4,5}$	$9_{5,4}$
$10_{5,5}$	$10_{4,6}$	42955	59745	75829	47998	38182	$10_{5,5}$	$10_{6,4}$
$11_{5,6}$	$11_{4,7}$	48788	73909	69690	48463	39205	$11_{6,5}$	$11_{7,4}$
$12_{5,7}$	$12_{4,8}$	54487	90148	65598	48989	40064	$12_{7,5}$	$12_{8,4}$
$6_{6,0}$	$6_{5,1}$	9286	10861	13484	19779	65000	$6_{0,6}$	$6_{1,5}$
$7_{6,1}$	$7_{5,2}$	17411	20670	26163	43602	36161	$7_{1,6}$	$7_{2,5}$
$8_{6,2}$	$8_{5,3}$	24792	29932	39333	66715	38958	$8_{2,6}$	$8_{3,5}$
$9_{6,3}$	$9_{5,4}$	31667	38960	55712	67954	41167	$9_{3,6}$	$9_{4,5}$
$10_{6,4}$	$10_{5,5}$	38182	47998	75829	59745	42955	$10_{4,6}$	$10_{5,5}$

$11_{6,5}$	$11_{5,6}$	44432	57343	90410
$12_{6,6}$	$12_{5,7}$	50481	67590	90893
$7_{7,0}$	$7_{6,1}$	9375	10943	13559
$8_{7,1}$	$8_{6,2}$	17708	20926	26300
$9_{7,2}$	$9_{6,3}$	25333	30348	38859
$10_{7,3}$	$10_{6,4}$	32455	39466	52398
$11_{7,4}$	$11_{6,5}$	39205	48463	69690
$12_{7,5}$	$12_{6,6}$	45673	57486	90893
$8_{8,0}$	$8_{7,1}$	9444	11008	13620
$9_{8,1}$	$9_{7,2}$	17944	21134	26465
$10_{8,2}$	$10_{7,3}$	25773	30705	38980
$11_{8,3}$	$11_{7,4}$	33106	39938	51626
$12_{8,4}$	$12_{7,5}$	40064	48989	65598
$9_{9,0}$	$9_{8,1}$	9500	11060	13669
$10_{9,1}$	$10_{8,2}$	18136	21307	26611
$11_{9,2}$	$11_{8,3}$	26136	31011	39182
$12_{9,3}$	$12_{8,4}$	33654	40360	51673
$10_{10,0}$	$10_{9,1}$	9545	11103	13710
$11_{10,1}$	$11_{8,2}$	18295	21452	26737
$12_{10,2}$	$12_{9,3}$	26442	31275	39377
$11_{11,0}$	$11_{10,1}$	9583	11139	13744
$12_{11,1}$	$12_{10,2}$	18429	21576	26846
$12_{12,0}$	$12_{11,1}$	9615	11170	13774

57343	44432	$11_{5,6}$	$11_{6,5}$
57486	45673	$12_{6,6}$	$12_{7,5}$
19511	75000	$7_{0,7}$	$7_{1,6}$
41002	41319	$8_{1,7}$	$8_{2,6}$
68174	44333	$9_{2,7}$	$9_{3,6}$
81732	46773	$10_{3,7}$	$10_{4,6}$
73909	48788	$11_{4,7}$	$11_{5,6}$
67590	50481	$12_{5,7}$	$12_{6,6}$
19487	85000	$8_{0,8}$	$8_{1,7}$
39408	46444	$9_{1,8}$	$9_{2,7}$
65282	49636	$10_{2,8}$	$10_{3,7}$
89952	52273	$11_{3,8}$	$11_{4,7}$
90148	54487	$12_{4,8}$	$12_{5,7}$
19524	95000	$9_{0,9}$	$9_{1,8}$
38815	51545	$10_{1,9}$	$10_{2,8}$
61636	54886	$11_{2,9}$	$11_{3,8}$
90961	57692	$12_{3,9}$	$12_{4,8}$
19565	105000	$10_{0,10}$	$10_{1,9}$
38701	56629	$11_{1,10}$	$11_{2,9}$
59285	60096	$12_{2,10}$	$12_{3,9}$
19604	115000	$11_{0,11}$	$11_{1,10}$
38736	61699	$12_{1,11}$	$12_{2,10}$
19633	125000	$12_{0,12}$	$12_{1,11}$

Приложение V

Подветви			
${}^{b}Q_{-1,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^{b}Q_{1,-1}$ $J-K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	$+0.5$
$2_{2,1}$	$2_{1,2}$	8333	8333
$3_{2,2}$	$3_{1,3}$	14583	13160
$4_{2,3}$	$4_{1,4}$	20250	16126
$5_{2,4}$	$5_{1,5}$	25667	17823
$6_{2,5}$	$6_{1,6}$	30952	18716
$7_{2,6}$	$7_{1,7}$	36161	19158
$8_{2,7}$	$8_{1,8}$	41319	19374
$9_{2,8}$	$9_{1,9}$	46444	19487
$10_{2,9}$	$10_{1,10}$	51545	19553
$11_{2,10}$	$11_{1,11}$	56629	19598
$12_{2,11}$	$12_{1,12}$	61699	19632
$3_{3,1}$	$3_{2,2}$	8750	10173
$4_{3,2}$	$4_{2,3}$	15750	18280
$5_{3,3}$	$5_{2,4}$	22000	24936
$6_{3,4}$	$6_{2,5}$	27857	30089
$7_{3,5}$	$7_{2,6}$	33482	33722
$8_{3,6}$	$8_{2,7}$	38958	36030
$9_{3,7}$	$9_{2,8}$	44333	37360
$10_{3,8}$	$10_{2,9}$	49636	38072
$11_{3,9}$	$11_{2,10}$	54886	38443
$12_{3,10}$	$12_{2,11}$	60096	38646
$4_{4,1}$	$4_{3,2}$	9000	10584
$5_{4,2}$	$5_{3,3}$	16500	19781

Переход *b*

$\varkappa$			Подвегви	
0	± 0.5	± 1	${}^{b}Q_{1,\ 1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^{b}Q_{-1,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd
8333	8333	8333	$2_{1,2}$	$2_{2,1}$
11667	10173	8750	$3_{2,2}$	$3_{3,1}$
12886	10584	9000	$4_{3,2}$	$4_{4,1}$
13300	10751	9167	$5_{4,2}$	$5_{5,1}$
13464	10860	9286	$6_{5,2}$	$6_{6,1}$
13555	10943	9375	$7_{6,2}$	$7_{7,1}$
13619	11008	9444	$8_{7,2}$	$8_{8,1}$
13669	11060	9500	$9_{8,2}$	$9_{9,1}$
13710	11103	9545	$10_{9,2}$	$10_{10,1}$
13744	11139	9583	$11_{10,2}$	$11_{11,1}$
13774	11170	9615	$12_{11,2}$	$12_{12,1}$
11667	13160	14583	$3_{1,3}$	$3_{2,2}$
19208	18280	15750	$4_{2,3}$	$4_{3,2}$
23333	19781	16500	$5_{3,3}$	$5_{4,2}$
25173	20331	17024	$6_{4,3}$	$6_{5,2}$
25914	20668	17411	$7_{5,3}$	$7_{6,2}$
26251	20926	17708	$8_{6,3}$	$8_{7,2}$
26455	21134	17944	$9_{7,3}$	$9_{8,2}$
26609	21307	18136	$10_{8,3}$	$10_{9,2}$
26737	21452	18295	$11_{9,3}$	$11_{10,2}$
26846	21576	18429	$12_{10,3}$	$12_{11,2}$
12886	16126	20250	$4_{1,4}$	$4_{2,3}$
23333	24936	22000	$5_{2,4}$	$5_{3,3}$

$6_{4,3}$	$6_{3,1}$	23214	28237	30910
$7_{4,4}$	$7_{3,5}$	29464	35974	35396
$8_{4,5}$	$8_{3,6}$	35417	42717	37550
$9_{4,6}$	$9_{3,7}$	41167	48149	38467
$10_{4,7}$	$10_{3,8}$	46773	52121	38896
$11_{4,8}$	$11_{3,9}$	52273	54738	39163
$12_{4,9}$	$12_{3,10}$	57692	56299	39373
$5_{5,1}$	$5_{4,2}$	9167	10751	13300
$6_{5,2}$	$6_{4,3}$	17024	20331	25173
$7_{5,3}$	$7_{4,4}$	24107	29347	35396
$8_{5,4}$	$8_{4,5}$	30694	38050	43064
$9_{5,5}$	$9_{4,6}$	36944	46432	47757
$10_{5,6}$	$10_{4,7}$	42955	54266	50083
$11_{5,7}$	$11_{4,8}$	48788	61181	51087
$12_{5,8}$	$12_{4,9}$	54487	66823	51551
$6_{6,1}$	$6_{5,2}$	9286	10860	13464
$7_{6,2}$	$7_{5,3}$	17411	20668	25914
$8_{6,3}$	$8_{5,4}$	24792	29917	37550
$9_{6,4}$	$9_{5,5}$	31667	38893	47757
$10_{6,5}$	$10_{5,6}$	38182	47745	55515
$11_{6,6}$	$11_{5,7}$	44432	56495	60341
$12_{6,7}$	$12_{5,8}$	50481	65013	62764
$7_{7,1}$	$7_{6,2}$	9375	10943	13555
$8_{7,2}$	$8_{6,3}$	17708	20926	26251
$9_{7,3}$	$9_{6,4}$	25333	30347	38467
$10_{7,4}$	$10_{6,5}$	32455	39458	50083
$11_{7,5}$	$11_{6,6}$	39205	48430	60341
$12_{7,6}$	$12_{6,7}$	45673	57370	68182

28237	23214	$6^{3,4}$	$6^{4,3}$	19158	36161	$7^{1,7}$	$7^{2\ 6}$	17823	25667	$5^{1,5}$	$5^{2,4}$	18716	30952	$6^{1,6}$	$6^{2,5}$	30089	27857	$6^{2,5}$	$6^{3,4}$	17823	25667	$5^{1,5}$	$5^{2,4}$
29347	24107	$7^{4,4}$	$7^{5,3}$	36030	38958	$8^{2,7}$	$8^{3,6}$	30089	27857	$6^{2,5}$	$6^{3,4}$	33722	33482	$7^{2,6}$	$7^{3,5}$	35974	29464	$7^{3,5}$	$7^{4,4}$	30089	27857	$6^{2,5}$	$6^{3,4}$
29917	24792	$8^{5,4}$	$8^{6,3}$	48149	41167	$9^{3,7}$	$9^{4,6}$	35974	29464	$7^{3,5}$	$7^{4,4}$	42717	35417	$8^{3,6}$	$8^{1,5}$	38893	31667	$8^{4,5}$	$8^{5,4}$	35974	29464	$7^{3,5}$	$7^{4,4}$
30347	25333	$9^{6,4}$	$9^{7,3}$	54266	42955	$10^{4,7}$	$9^{4,6}$	38050	30694	$8^{4,5}$	$8^{5,4}$	46432	36944	$9^{4,6}$	$9^{5,5}$	39458	32455	$9^{5,5}$	$9^{6,4}$	38050	30694	$8^{4,5}$	$8^{5,4}$
30705	25773	$10^{7,1}$	$10^{8,3}$	56495	44432	$11^{5,7}$	$10^{5,6}$	39937	33106	$9^{5,5}$	$9^{6,4}$	47745	38182	$10^{5,6}$	$10^{6,5}$	40360	33654	$10^{6,5}$	$10^{7,4}$	39937	33106	$9^{5,5}$	$9^{6,4}$
31011	26136	$11^{8,4}$	$11^{9,3}$	57370	45673	$12^{6,7}$	$11^{6\ 6}$	48430	39205	$11^{7,5}$	$11^{8,4}$									40360	33654	$10^{6,5}$	$10^{7,4}$
31275	26442	$12^{9,1}$	$12^{10,3}$				$12^{7,6}$	48985	40064	$12^{8,5}$	$12^{9,4}$											$11^{7,5}$	$11^{8,4}$
																						$12^{8,5}$	$12^{9,4}$

Переход *b*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^bQ_{-1,1}$ $J \quad K_{-1}+K_1$ odd	${}^bQ_{1,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	∓ 0.5	0	∓ 0.5	± 1	${}^bQ_{1,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^bQ_{-1,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd
$8_{8,1}$	$8_{7,2}$	9444	11008	13619	19374	41319	$8_{1,8}$	$8_{2,7}$
$9_{8,2}$	$9_{7,3}$	17944	21134	26455	37360	44333	$9_{2,8}$	$9_{3,7}$
$10_{8,3}$	$10_{7,4}$	25773	30705	38896	52121	46773	$10_{3,8}$	$10_{4,7}$
$11_{8,4}$	$11_{7,5}$	33106	39937	51087	61181	48788	$11_{4,8}$	$11_{5,7}$
$12_{8,5}$	$12_{7,6}$	40064	48985	62764	65013	50481	$12_{5,8}$	$12_{6,7}$
$9_{9,1}$	$9_{8,2}$	9500	11060	13669	19487	46444	$9_{1,9}$	$9_{2,8}$
$10_{9,2}$	$10_{8,3}$	18136	21307	26609	38072	49636	$10_{2,9}$	$10_{3,8}$
$11_{9,3}$	$11_{8,4}$	26136	31011	39163	54738	52273	$11_{3,9}$	$11_{4,8}$
$12_{9,4}$	$12_{8,5}$	33654	40360	51551	66823	54487	$12_{4,9}$	$12_{5,8}$
$10_{10,1}$	$10_{9,2}$	9545	11103	13710	19553	51545	$10_{1,10}$	$10_{2,9}$
$11_{10,2}$	$11_{9,3}$	18295	21452	26737	38443	54886	$11_{2,10}$	$11_{3,9}$
$12_{10,3}$	$12_{9,4}$	26442	31275	39373	56299	57692	$12_{3,10}$	$12_{4,9}$
$11_{11,1}$	$11_{10,2}$	9583	11139	13744	19598	56629	$11_{1,11}$	$11_{2,10}$
$12_{11,2}$	$12_{10,3}$	18429	21576	26846	38646	60096	$12_{2,11}$	$12_{3,10}$
$12_{12,1}$	$12_{11,2}$	9615	11170	13774	19632	61699	$12_{1,12}$	$12_{2,11}$

${}^bR_{1,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^bP_{-1,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	∓ 0.5	0	$+0.5$	$+1$	${}^bR_{1,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^bP_{-1,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd
$0_{0,0}$	$1_{1,1}$	10000	10000	10000	10000	10000	$0_{0,0}$	$1_{1,1}$
$1_{1,0}$	$2_{2,1}$	15000	15000	15000	15000	15000	$1_{0,1}$	$2_{1,2}$

$2_{2,0}$	$3_{3,1}$	25000	24086	22847	
$3_{3,0}$	$4_{4,1}$	35000	34083	32533	
$4_{4,0}$	$5_{5,1}$	45000	44117	42585	
$5_{5,0}$	$6_{6,1}$	55000	54140	52653	
$6_{6,0}$	$7_{7,1}$	65000	64155	62702	
$7_{7,0}$	$8_{8,1}$	75000	74165	72737	
$8_{8,0}$	$9_{9,1}$	85000	84173	82763	
$9_{9,0}$	$10_{10,1}$	95000	94179	92782	
$10_{10,0}$	$11_{11,1}$	105000	104184	102798	
$11_{11,0}$	$12_{12,1}$	115000	114188	112810	1
$1_{0,1}$	$2_{1,2}$	15000	15000	15000	
$2_{1,1}$	$3_{2,2}$	16667	16667	16667	
$3_{2,1}$	$4_{3,2}$	26250	23549	21079	
$4_{3,1}$	$5_{4,2}$	36000	33165	28748	
$5_{4,1}$	$6_{5,2}$	45833	43122	38409	
$6_{5,1}$	$7_{6,2}$	55714	53091	48508	
$7_{6,1}$	$8_{7,2}$	65625	63059	58609	
$8_{7,1}$	$9_{8,2}$	75556	73030	68678	
$9_{8,1}$	$10_{9,2}$	85500	83002	78720	
$10_{9,1}$	$11_{10,2}$	95455	92979	88749	
$11_{10,1}$	$12_{11,2}$	105416	102958	98767	
$2_{0,2}$	$3_{1,3}$	20000	21383	22847	
$3_{1,2}$	$4_{2,3}$	18750	19563	21079	
$4_{2,2}$	$5_{3,3}$	28000	23609	22028	
$5_{3,2}$	$6_{4,3}$	37500	32338	26305	
$6_{4,2}$	$7_{5,3}$	47143	42259	34093	
$7_{5,2}$	$8_{6,3}$	56875	52226	43935	
$8_{6,2}$	$9_{7,3}$	66667	62172	54199	
$9_{7,2}$	$10_{8,3}$	76500	72110	64411	
$10_{8,2}$	$11_{9,3}$	86364	82050	74550	
$11_{9,2}$	$12_{10,3}$	96250	91993	84638	

21383	20000	$2_{0,2}$	$3_{1,3}$
29584	25000	$3_{0,3}$	$4_{1,4}$
39100	30000	$4_{0,4}$	$5_{1,5}$
49126	35000	$5_{0,5}$	$6_{1,6}$
59250	40000	$6_{0,6}$	$7_{1,7}$
69364	45000	$7_{0,7}$	$8_{1,8}$
79453	50000	$8_{0,8}$	$9_{1,9}$
89522	55000	$9_{0,9}$	$10_{1,10}$
99576	60000	$10_{0,10}$	$11_{1,11}$
09620	65000	$11_{0,11}$	$12_{1,12}$
15000	15000	$1_{1,0}$	$2_{2,1}$
16667	16667	$2_{1,1}$	$3_{2,2}$
19563	18750	$3_{1,2}$	$4_{2,3}$
23919	21000	$4_{1,3}$	$5_{2,4}$
30161	23333	$5_{1,4}$	$6_{2,5}$
38383	25714	$6_{1,5}$	$7_{2,6}$
48001	28125	$7_{1,6}$	$8_{2,7}$
58192	30556	$8_{1,7}$	$9_{2,8}$
68479	33000	$9_{1,8}$	$10_{2,9}$
78723	35454	$10_{1,9}$	$11_{2,10}$
88911	37917	$11_{1,10}$	$12_{2,11}$
24086	25000	$2_{2,0}$	$3_{3,1}$
23549	26250	$3_{2,1}$	$4_{3,2}$
23609	28000	$4_{2,2}$	$5_{3,3}$
24633	30000	$5_{2,3}$	$6_{3,4}$
27060	32143	$6_{2,4}$	$7_{3,5}$
31293	34375	$7_{2,5}$	$8_{3,6}$
37664	36667	$8_{2,6}$	$9_{3,7}$
46127	39000	$9_{2,7}$	$10_{3,8}$
56030	41364	$10_{2,8}$	$11_{3,9}$
66512	43750	$11_{2,9}$	$12_{3,10}$

V ПРИЛОЖЕНИЕ

Подветви			
${}^{b}R_{1,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{b}P_{-1,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	$+0\ 5$
$3_{0,3}$	$4_{1,1}$	25000	29584
$4_{1,3}$	$5_{2,1}$	21000	23919
$5_{2,3}$	$6_{3,1}$	30000	24633
$6_{3,3}$	$7_{4,1}$	39286	31500
$7_{4,3}$	$8_{5,1}$	48750	41277
$8_{5,3}$	$9_{6,1}$	58333	51336
$9_{6,3}$	$10_{7,1}$	68000	61325
$10_{7,3}$	$11_{8,1}$	77727	71271
$11_{8,3}$	$12_{9,1}$	87500	81200
$4_{0,4}$	$5_{1,5}$	30000	39100
$5_{1,4}$	$6_{2,5}$	23333	30161
$6_{2,4}$	$7_{3,5}$	32143	27060
$7_{3,4}$	$8_{4,5}$	41250	31018
$8_{4,4}$	$9_{5,5}$	50556	40057
$9_{5,4}$	$10_{6,5}$	60000	50269
$10_{6,4}$	$11_{7,5}$	69546	60393
$11_{7,1}$	$12_{8,5}$	79167	70407
$5_{0,5}$	$6_{1,6}$	35000	49126
$6_{1\ 5}$	$7_{2,6}$	25714	38383
$7_{2,5}$	$8_{3,6}$	34375	31293
$8_{3,5}$	$9_{4,6}$	43333	31553
$9_{4,5}$	$10_{5,6}$	52500	38709

Переход *b*

$\varkappa$			Подветви	
0	± 0.5	± 1	${}^{b}R_{1,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{b}P_{-1,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd
32533	34083	35000	$3_{3,1}$	$4_{4,1}$
28748	33165	36000	$4_{3,1}$	$5_{4,2}$
26305	32338	37500	$5_{3,2}$	$6_{4,3}$
26801	31500	39286	$6_{3,3}$	$7_{4,4}$
31054	31018	41250	$7_{3,4}$	$8_{4,5}$
39046	31553	43333	$8_{3,5}$	$9_{4,6}$
49147	33704	45500	$9_{3,6}$	$10_{4,7}$
59638	37919	47727	$10_{3,7}$	$11_{4,8}$
70013	44472	50000	$11_{3,8}$	$12_{4,9}$
42585	44117	45000	$4_{4,1}$	$5_{5,1}$
38409	43122	45833	$5_{4,1}$	$6_{5,2}$
34093	42259	47143	$6_{4,2}$	$7_{5,3}$
31054	41277	48750	$7_{4,3}$	$8_{5,4}$
31211	40057	50556	$8_{4,4}$	$9_{5,5}$
35484	38709	52500	$9_{4,5}$	$10_{5,6}$
43709	37729	54546	$10_{4,6}$	$11_{5,7}$
54102	37878	56667	$11_{4,7}$	$12_{5,8}$
52653	54140	55000	$5_{5,1}$	$6_{6,1}$
48508	53091	55714	$6_{5,1}$	$7_{6,2}$
43935	52226	56875	$7_{5,2}$	$8_{6,3}$
39046	51336	58333	$8_{5,3}$	$9_{6,4}$
35484	50269	60000	$9_{5,4}$	$10_{6,5}$

$10_{5,5}$	$11_{6,6}$	61818	48913
$11_{6,5}$	$12_{7,6}$	71250	59273
$6_{0,6}$	$7_{1,7}$	40000	59250
$7_{1,6}$	$8_{2,7}$	28125	48001
$8_{2,6}$	$9_{3,7}$	36667	37664
$9_{3,6}$	$10_{4,7}$	45500	33704
$10_{4,6}$	$11_{5,7}$	54546	37729
$11_{5,6}$	$12_{6,7}$	63750	47228
$7_{0,7}$	$8_{1,8}$	45000	69364
$8_{1,7}$	$9_{2,8}$	30556	58192
$9_{2,7}$	$10_{3,8}$	39000	46127
$10_{3,7}$	$11_{4,8}$	47727	37919
$11_{4,7}$	$12_{5,8}$	56667	37878
$8_{0,8}$	$9_{1,9}$	50000	79453
$9_{1,8}$	$10_{2,9}$	33000	68479
$10_{2,8}$	$11_{3,9}$	41364	56030
$11_{3,8}$	$12_{4,9}$	50000	44472
$9_{0,9}$	$10_{1,10}$	55000	89522
$10_{1,9}$	$11_{2,10}$	35454	78723
$11_{2,9}$	$12_{3,10}$	43750	66512
$10_{0,10}$	$11_{1,11}$	60000	99576
$11_{1,10}$	$12_{2,11}$	37917	88911
$11_{0,11}$	$12_{1,12}$	65000	109620

35365	48913	61818	$10_{5,5}$	$11_{6\ 6}$
39679	47228	63750	$11_{5,6}$	$12_{6,7}$
62702	64155	65000	$6_{6,0}$	$7_{7,1}$
58609	63059	65625	$7_{6,1}$	$8_{7,2}$
54199	62172	66667	$8_{6,2}$	$9_{7,3}$
49147	61325	68000	$9_{6,3}$	$10_{7,4}$
43709	60393	69546	$10_{6,4}$	$11_{7,5}$
39679	59273	71250	$11_{6,5}$	$12_{7,6}$
72737	74165	75000	$7_{7,0}$	$8_{8,1}$
68678	73030	75556	$8_{7,1}$	$9_{8,2}$
64411	72110	76500	$9_{7,2}$	$10_{8,3}$
59638	71271	77727	$10_{7,3}$	$11_{8,4}$
54102	70407	79167	$11_{7,4}$	$12_{8,5}$
82763	84173	85000	$8_{8,0}$	$9_{9,1}$
78720	83002	85500	$9_{8,1}$	$10_{9,2}$
74550	82050	86364	$10_{8,2}$	$11_{9,3}$
70013	81200	87500	$11_{8,3}$	$12_{9,4}$
92782	94179	95000	$9_{9,0}$	$10_{10,1}$
88749	92979	95455	$10_{9,1}$	$11_{10,2}$
84638	91993	96250	$11_{9,2}$	$12_{10,3}$
102798	104184	105000	$10_{10,0}$	$11_{11,1}$
98767	102958	105416	$11_{10,1}$	$12_{11,2}$
112810	114188	115000	$11_{11,0}$	$12_{12,1}$

Переход *b*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^bR_{-1,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^bP_{1,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5	± 1	${}^bR_{1,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^bP_{-1,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even
$1_{1,1}$	$2_{0,2}$	5000	7226	10000	12774	15000	$1_{1,1}$	$2_{2,0}$
$2_{1,2}$	$3_{0,3}$	10000	16667	21498	23874	25000	$2_{2,1}$	$3_{3,0}$
$3_{1,3}$	$4_{0,4}$	15000	27406	32266	34065	35000	$3_{3,1}$	$4_{4,0}$
$4_{1,4}$	$5_{0,5}$	20000	38266	42535	44115	45000	$4_{4,1}$	$5_{5,0}$
$5_{1,5}$	$6_{0,6}$	25000	48829	52643	54140	55000	$5_{5,1}$	$6_{6,0}$
$6_{1,6}$	$7_{0,7}$	30000	59146	62700	64155	65000	$6_{6,1}$	$7_{7,0}$
$7_{1,7}$	$8_{0,8}$	35000	69327	72736	74165	75000	$7_{7,1}$	$8_{8,0}$
$8_{1,8}$	$9_{0,9}$	40000	79440	82762	84173	85000	$8_{8,1}$	$9_{9,0}$
$9_{1,9}$	$10_{0,10}$	45000	89517	92782	94179	95000	$9_{9,1}$	$10_{10,0}$
$10_{1,10}$	$11_{0,11}$	50000	99574	102798	104184	105000	$10_{10,1}$	$11_{11,0}$
$11_{1,11}$	$12_{0,12}$	55000	109619	112810	114188	115000	$11_{11,1}$	$12_{12,0}$
$2_{2,1}$	$3_{1,2}$	1667	2792	5168	10000	16667	$2_{1,2}$	$3_{2,1}$
$3_{2,2}$	$4_{1,3}$	3750	7602	15000	22398	26250	$3_{2,2}$	$4_{3,1}$
$4_{2,3}$	$5_{1,4}$	6000	14796	26797	33039	36000	$4_{3,2}$	$5_{1,1}$
$5_{2,4}$	$6_{1,5}$	8333	24389	37946	43109	45833	$5_{4,2}$	$6_{5,1}$
$6_{2,5}$	$7_{1,6}$	10714	35443	48405	53090	55714	$6_{5,2}$	$7_{6,1}$
$7_{2,6}$	$8_{1,7}$	13125	46736	58587	63059	65625	$7_{6,2}$	$8_{7,1}$
$8_{2,7}$	$9_{1,8}$	15556	57689	68672	73029	75556	$8_{7,2}$	$9_{8,1}$
$9_{2,8}$	$10_{1,9}$	18000	68283	78719	83002	85500	$9_{8,2}$	$10_{9,1}$
$10_{2,9}$	$11_{1,10}$	20455	78648	88749	92979	95455	$10_{9,2}$	$11_{10,1}$
$11_{2,10}$	$12_{1,11}$	22917	88882	98767	102958	105416	$11_{10,2}$	$12_{11,1}$
$3_{3,1}$	$4_{2,2}$	1250	1537	2692	6941	18750	$3_{1,3}$	$4_{2,2}$
$4_{3,2}$	$5_{2,3}$	3000	4022	8877	19900	28000	$4_{2,3}$	$5_{3,2}$

$5_{3,3}$	$6_{2,1}$	5000	7698	19335
$6_{3,4}$	$7_{2,5}$	7143	13138	31685
$7_{3,5}$	$8_{2,6}$	9375	20912	43306
$8_{3,6}$	$9_{2,7}$	11667	31041	54046
$9_{3,7}$	$10_{2,8}$	14000	42620	64375
$10_{3,8}$	$11_{2,9}$	16364	54434	74542
$11_{3,9}$	$12_{2,10}$	18750	65840	84638
$4_{4,1}$	$5_{3,2}$	1000	1162	1666
$5_{4,2}$	$6_{3,3}$	2500	2920	5238
$6_{4,3}$	$7_{3,4}$	4286	5148	12183
$7_{4,4}$	$8_{3,5}$	6250	8062	23299
$8_{4,5}$	$9_{3,6}$	8333	12161	36249
$9_{4,6}$	$10_{3,7}$	10500	18094	48371
$10_{4,7}$	$11_{3,8}$	12727	26418	59438
$11_{4,8}$	$12_{3,9}$	15000	37104	69962
$5_{5,1}$	$6_{4,2}$	833	966	1253
$6_{5,2}$	$7_{4\ 3}$	2143	2475	3549
$7_{5,3}$	$8_{4,4}$	3750	4309	7685
$8_{5,4}$	$9_{4,5}$	5556	6389	15266
$9_{5,5}$	$10_{4,6}$	7500	8819	27015
$10_{5,6}$	$11_{4,7}$	9545	11954	40562
$11_{5,7}$	$12_{4,8}$	11667	16365	53190
$6_{6,1}$	$7_{5,2}$	714	829	1052
$7_{6,2}$	$8_{5,3}$	1875	2170	2825
$8_{6,3}$	$9_{5,4}$	3333	3839	5485
$9_{6,4}$	$10_{5,5}$	5000	5717	10057
$10_{6,5}$	$11_{5,6}$	6818	7736	18198
$11_{6,6}$	$12_{5,7}$	8750	9912	30549

| | | |

Переход *b*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^bR_{-1,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^bP_{1,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5	± 1	${}^bR_{1,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^bP_{-1,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even
$7_{7,1}$	$8_{6\,2}$	625	726	918	1615	28125	$7_{1\,7}$	$8_{2\,6}$
$8_{7\,2}$	9_{6}	1667	1932	2461	5953	36667	$8_{2\,7}$	$9_{3\,6}$
$9_{7\,3}$	$10_{6\,4}$	3000	3467	4517	16387	45500	$9_{3\,7}$	$10_{4\,6}$
$10_{7\,4}$	$11_{6\,5}$	4545	5226	7432	32088	54546	$10_{4\,7}$	$11_{5\,6}$
$11_{7\,5}$	$12_{6\,6}$	6250	7134	12369	46152	63750	$11_{5\,7}$	$12_{6\,6}$
$8_{8\,1}$	$9_{7\,2}$	556	645	816	1342	30556	$8_{1,8}$	$9_{2\,7}$
$9_{8\,2}$	$10_{7\,3}$	1500	1741	2210	4454	39000	$9_{2\,8}$	$10_{3\,7}$
$10_{8\,3}$	$11_{7\,4}$	2727	3158	4030	12003	47727	$10_{3\,8}$	$11_{4,7}$
$11_{8,4}$	$12_{7\,5}$	4167	4808	6264	26503	56667	$11_{4\,8}$	$12_{5\,7}$
$9_{9\,1}$	$10_{8\,2}$	500	581	734	1176	33000	$9_{1\,9}$	$10_{2\,8}$
$10_{9,2}$	$11_{8\,3}$	1364	1583	2009	3581	41364	$10_{2\,9}$	$11_{3,8}$
$11_{9\,3}$	$12_{8\,4}$	2500	2898	3688	8874	50000	$11_{3\,9}$	$12_{4\,8}$
$10_{10\,1}$	$11_{9\,2}$	455	528	667	1059	35454	$10_{1\,10}$	$11_{2,9}$
$11_{10\,2}$	$12_{9\,3}$	1250	1452	1841	3076	43750	$11_{2\,10}$	$12_{3\,9}$
$11_{11\,1}$	$12_{10\,2}$	417	484	611	967	37917	$11_{1\,11}$	$12_{2\,10}$

Переход *b*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^bR_{-1,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^bP_{1,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5	± 1	${}^bR_{3,-1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^bP_{-3,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd
$2_{2\,0}$	3_{1}	1667	1097	486	101		$2_{0\,2}$	$3_{3,1}$
$3_{2,1}$	$4_{1\,1}$	3750	1452	297	32		$3_{1\,2}$	$4_{1\,1}$

$4_{2,2}$	$5_{1,5}$	6000	1159
$5_{2,3}$	$6_{1,6}$	8333	758
$6_{2,4}$	$7_{1,7}$	10714	481
$7_{2,5}$	$8_{1,8}$	13125	323
$8_{2,6}$	$9_{1,9}$	15556	238
$9_{2,7}$	$10_{1,10}$	18000	191
$10_{2,8}$	$11_{1,11}$	20455	163
$11_{2,9}$	$12_{1,12}$	22917	144
$3_{3,0}$	$4_{2,3}$	1250	1323
$4_{3,1}$	$5_{2,4}$	3000	2753
$5_{3,2}$	$6_{2,5}$	5000	3538
$6_{3,3}$	$7_{2,6}$	7143	3362
$7_{3,4}$	$8_{2,7}$	9375	2573
$8_{3,5}$	$9_{2,8}$	11667	1754
$9_{3,6}$	$10_{2,9}$	14000	1174
$10_{3,7}$	$11_{2,10}$	16364	826
$11_{3,8}$	$12_{2,11}$	18750	628
$4_{4,0}$	$5_{3,3}$	1000	1144
$5_{4,1}$	$6_{3,4}$	2500	2771
$6_{4,2}$	$7_{3,5}$	4286	4433
$7_{4,3}$	$8_{3,6}$	6250	5663
$8_{4,4}$	$9_{3,7}$	8333	6007
$9_{4,5}$	$10_{3,8}$	10500	5335
$10_{4,6}$	$11_{3,9}$	12727	4082
$11_{4,7}$	$12_{3,10}$	15000	2866

140	14		$4_{2,2}$	$5_{5,1}$
77	9		$5_{3,2}$	$6_{6,1}$
54	7		$6_{4,2}$	$7_{7,1}$
42	6		$7_{5,2}$	$8_{8,1}$
35	5		$8_{6,2}$	$9_{9,1}$
30	4		$9_{7,2}$	$10_{10,1}$
27	4		$10_{8,2}$	$11_{11,1}$
24	3		$11_{9,2}$	$12_{12,1}$
1091	416		$3_{0,3}$	$4_{3,2}$
1252	163		$4_{1,3}$	$5_{4,2}$
737	62		$5_{2,3}$	$6_{5,2}$
375	35		$6_{3,3}$	$7_{6,2}$
219	26		$7_{4,3}$	$8_{7,2}$
155	20		$8_{5,3}$	$9_{8,2}$
124	17		$9_{6,3}$	$10_{9,2}$
104	14		$10_{7,9}$	$11_{10,2}$
90	12		$11_{8,3}$	$12_{11,2}$
1259	855		$4_{0,4}$	$5_{3,3}$
2305	514		$5_{1,4}$	$6_{4,3}$
2107	189		$6_{2,4}$	$7_{5,3}$
1258	92		$7_{3,4}$	$8_{6,3}$
676	62		$8_{4,4}$	$9_{7,3}$
411	47		$9_{5,4}$	$10_{8,3}$
298	38		$10_{6,4}$	$11_{9,3}$
241	32		$11_{7,4}$	$12_{10,3}$

Переход *b*

Полветви		$\varkappa$		
${}^{b}R_{-1,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{b}P_{1,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	∓ 0.5	0
$5_{5,0}$	$6_{4,3}$	833	965	1174
$6_{5,1}$	$7_{4,4}$	2143	2461	2707
$7_{5,2}$	$8_{4,5}$	3750	4229	3560
$8_{5,3}$	$9_{4,6}$	5556	6040	3008
$9_{5,4}$	$10_{4,7}$	7500	7603	1831
$10_{5,5}$	$11_{4,8}$	9545	8531	1026
$11_{5,3}$	$12_{4,9}$	11667	8452	644
$6_{6,0}$	$7_{5,3}$	714	829	1039
$7_{6,1}$	$8_{5,4}$	1875	2169	2640
$8_{6,2}$	$9_{5,5}$	3333	3830	4213
$9_{6,3}$	$10_{5,6}$	5000	5576	4833
$10_{6,4}$	$11_{5,7}$	6818	7575	3937
$11_{6,5}$	$12_{5,8}$	8750	9349	2441
$7_{7,0}$	$8_{6,3}$	625	726	916
$8_{7,1}$	$9_{6,4}$	1667	1932	2426
$9_{7,2}$	$10_{6,5}$	3000	3466	4214
$10_{7,3}$	$11_{6,6}$	4545	5221	5738
$11_{7,4}$	$12_{6,7}$	6250	7114	6113
$8_{8,0}$	$9_{7,3}$	556	645	816
$9_{8,1}$	$10_{7,4}$	1500	1741	2204
$10_{8,2}$	$11_{7,5}$	2727	3158	3967
$11_{8,3}$	$12_{7,6}$	4167	4807	5836

		Подветви	
± 0.5	± 1	${}^{b}R_{3,-1}$ $J + K_{-1} + K_1$ even	${}^{b}P_{-3\,1}$ $J + K_{-1} + K_1$ odd
1186		$5_{0,5}$	$6_{3,4}$
1158		$6_{1,5}$	$7_{4,4}$
488		$7_{2,5}$	$8_{5,4}$
209		$8_{3,5}$	$9_{6,4}$
125		$9_{4,5}$	$10_{7,4}$
92		$10_{5,5}$	$11_{8,4}$
73		$11_{6,5}$	$12_{9,4}$
1321		$6_{0,6}$	$7_{3,5}$
1942		$7_{1,6}$	$8_{4,5}$
1086		$8_{2,6}$	$9_{5,5}$
447		$9_{3,6}$	$10_{6,5}$
234		$10_{4,6}$	$11_{7,5}$
161		$11_{5,6}$	$12_{8,5}$
1313		$7_{0,7}$	$8_{3,6}$
2551		$8_{1,7}$	$9_{4,6}$
2032		$9_{2,7}$	$10_{5,6}$
917		$10_{3,7}$	$11_{6,6}$
427		$11_{4,7}$	$12_{7,6}$
1238		$8_{0,8}$	$9_{3,7}$
2870		$9_{1,8}$	$10_{4,7}$
3126		$10_{2,8}$	$11_{5,7}$
1752		$11_{3,8}$	$12_{6,7}$

$9_{9,0}$	$10_{8,3}$	500	581	734	1143		$9_{0,9}$	$10_{3,8}$
$10_{9,1}$	$11_{8,4}$	1364	1583	2008	2924		$10_{1,9}$	$11_{4,8}$
$11_{9,2}$	$12_{8,5}$	2500	2898	3676	4014		$11_{2,9}$	$12_{5,8}$
$10_{10,0}$	$11_{9,3}$	455	528	667	1049		$10_{0,10}$	$11_{3,9}$
$11_{10,1}$	$12_{9,4}$	1250	1452	1841	2831		$11_{1,10}$	$12_{4,9}$
$11_{11,0}$	$12_{10,3}$	417	484	611	964		$11_{0,11}$	$12_{3,10}$

Запрещенные переходы *a*, *c*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^{c}Q_{-3,2}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{c}Q_{3,-2}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	$+0.5$	0	± 0.5	± 1	${}^{a}Q_{2,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^{a}Q_{-2,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even
$3_{3,1}$	$3_{0,3}$		104	169	69		$3_{1,3}$	$3_{3,0}$
$4_{3,2}$	$4_{0,4}$		356	283	68		$4_{2,3}$	$4_{4,0}$
$5_{3,3}$	$5_{0,5}$		621	286	53		$5_{3,3}$	$5_{5,0}$
$6_{3,4}$	$6_{0,6}$		773	250	43		$6_{4,3}$	$6_{6,0}$
$7_{3,5}$	$7_{0,7}$		809	213	35		$7_{5,3}$	$7_{7,0}$
$8_{3,6}$	$8_{0,8}$		774	183	30		$8_{6,3}$	$8_{8,0}$
$9_{3,7}$	$9_{0,9}$		712	160	26		$9_{7,3}$	$9_{9,0}$
$10_{3,8}$	$10_{0,10}$		645	141	23		$10_{8,3}$	$10_{10,0}$
$11_{3,9}$	$11_{0,11}$		584	127	21		$11_{9,3}$	$11_{11,0}$
$12_{3,10}$	$12_{0,12}$		531	115	19		$12_{10,3}$	$12_{12,0}$

Запрещенные переходы a,

Подветви		$\varkappa$			
${}^{c}Q_{-3,2}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{c}Q_{3,-2}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5
$4_{4,1}$	$4_{1,3}$	31	164	153	
$5_{4,2}$	$5_{1,4}$	174	504	193	
$6_{4,3}$	$6_{1,5}$	527	708	163	
$7_{4,4}$	$7_{1,6}$	1057	716	131	
$8_{4,5}$	$8_{1,7}$	1557	642	108	
$9_{4,6}$	$9_{1,8}$	1855	559	92	
$10_{4,7}$	$10_{1,9}$	1940	489	80	
$11_{4,8}$	$11_{1,10}$	1888	432	71	
$12_{4,9}$	$12_{1,11}$	1770	387	64	
$5_{5,1}$	$5_{2,3}$	9	79	191	
$6_{5,2}$	$6_{2,4}$	52	413	342	
$7_{5,3}$	$7_{2,5}$	187	919	325	
$8_{5,4}$	$8_{2,6}$	515	1216	268	
$9_{5,5}$	$9_{2,7}$	1123	1236	222	
$10_{5,6}$	$10_{2,8}$	1924	1128	188	
$11_{5,7}$	$11_{2,9}$	2650	999	163	
$12_{5,8}$	$12_{2,10}$	3098	885	144	
$6_{6,1}$	$6_{3,3}$	4	33	168	
$7_{6,2}$	$7_{3,4}$	22	212	457	
$8_{6,3}$	$8_{3,5}$	68	714	524	
$9_{6,1}$	$9_{3,6}$	184	1385	456	
$10_{6,5}$	$10_{3,7}$	445	1777	379	

c	Подветви	
±1	${}^{a}Q_{2,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^{a}Q_{-2,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even
	$4_{1,4}$ $5_{2,4}$ $6_{3,4}$ $7_{4,4}$ $8_{5,4}$ $9_{6,4}$ $10_{7,4}$ $11_{8,4}$ $12_{9,4}$	$4_{3,1}$ $5_{4,1}$ $6_{5,1}$ $7_{6,1}$ $8_{7,1}$ $9_{8,1}$ $10_{9,1}$ $11_{10,1}$ $12_{11,1}$
	$5_{1,5}$ $6_{2,5}$ $7_{3,5}$ $8_{4,5}$ $9_{5,5}$ $10_{6,5}$ $11_{7,5}$ $12_{8,5}$	$5_{3,2}$ $6_{4,2}$ $7_{5,2}$ $8_{6,2}$ $9_{7,2}$ $10_{8,2}$ $11_{9,2}$ $12_{10,2}$
	$6_{1,6}$ $7_{2,6}$ $8_{3,6}$ $9_{4,6}$ $10_{5,6}$	$6_{3,3}$ $7_{4,3}$ $8_{5,3}$ $9_{6,3}$ $10_{7,3}$

$11_{6,6}$ $12_{6,7}$	$11_{3,8}$ $12_{3,9}$	971 1829	1816 1681	320 277	$11_{6,6}$ $12_{7,6}$	$11_{8,3}$ $12_{9,3}$
$7_{7,1}$	$7_{4,3}$	3	17	114	$7_{1,7}$	$7_{3,4}$
$8_{7,2}$	$8_{4,4}$	13	98	480	$8_{2,7}$	$8_{4,4}$
$9_{7,3}$	$9_{4,5}$	36	385	714	$9_{3,7}$	$9_{5,4}$
$10_{7,4}$	$10_{4,6}$	84	1053	686	$10_{4,7}$	$10_{6,4}$
$11_{7,5}$	$11_{4,7}$	183	1885	584	$11_{5,7}$	$11_{7,4}$
$12_{7,6}$	$12_{4,8}$	384	2375	493	$12_{6,7}$	$12_{8,4}$
$8_{8,1}$	$8_{5,3}$	2	10	69	$8_{1,8}$	$8_{3,5}$
$9_{8,2}$	$9_{5,4}$	8	52	403	$9_{2,8}$	$9_{4,5}$
$10_{8,3}$	$10_{5,5}$	23	190	830	$10_{3,8}$	$10_{5,5}$
$11_{8,4}$	$11_{5,6}$	52	588	931	$11_{4,8}$	$11_{6,5}$
$12_{8,5}$	$12_{5,7}$	102	1419	832	$12_{5,8}$	$12_{7,5}$
$9_{9,1}$	$9_{6,3}$	1	7	41	$9_{1,9}$	$9_{3,6}$
$10_{9,2}$	$10_{6,4}$	6	34	282	$10_{2,9}$	$10_{4,6}$
$11_{9,3}$	$11_{6,5}$	17	106	817	$11_{3,9}$	$11_{5,6}$
$12_{9,4}$	$12_{6,6}$	36	304	1141	$12_{4,9}$	$12_{6,6}$
$10_{10,1}$	$10_{7,3}$	1	5	25	$10_{1,10}$	$10_{3,7}$
$11_{10,2}$	$11_{7,4}$	5	24	180	$11_{2,10}$	$11_{4,7}$
$12_{10,3}$	$12_{7,5}$	12	70	677	$12_{3,10}$	$12_{5,7}$
$11_{11,1}$	$11_{8,3}$	1	4	17	$11_{1,11}$	$11_{3,8}$
$12_{11,2}$	$12_{8,4}$	4	19	112	$12_{2,11}$	$12_{4,8}$
$12_{12,1}$	$12_{9,3}$	0	3	13	$12_{1,12}$	$12_{3,9}$

Запрещенные переходы *a*, *c*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^{c}Q_{-3,4}$ $J-K_{-1}+K_1$ even	${}^{c}Q_{3,\ 4}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓1	∓0.5	0	±0.5	±1	${}^{a}Q_{4\ -3}$ $J\quad K_{-1}+K_1$ even	${}^{a}Q_{-4,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd
$4_{4,0}$	$4_{1,4}$		8	10	2		$4_{0,4}$	$4_{4,1}$
$5_{4,1}$	$5_{1,5}$		24	14	1		$5_{1,4}$	$5_{5,1}$
$6_{4,2}$	$6_{1,6}$		42	9	0		$6_{2,4}$	$6_{6,1}$
$7_{4,3}$	$7_{1,7}$		51	2	0		$7_{3,4}$	$7_{7,1}$
$8_{4,4}$	$8_{1,8}$		48	1	0		$8_{1,4}$	$8_{8,1}$
$9_{4,5}$	$9_{1,9}$		35	1	0		$9_{5,4}$	$9_{9,1}$
$10_{4,6}$	$10_{1,10}$		22	0	0		$10_{6,4}$	$10_{10,1}$
$11_{4,7}$	$11_{1,11}$		12	0	0		$11_{7,4}$	$11_{11,1}$
$12_{4,8}$	$12_{1,12}$		7	0	0		$12_{8,4}$	$12_{12,1}$
$5_{5,0}$	$5_{2,4}$		7	17	7		$5_{0,5}$	$5_{4,2}$
$6_{5,1}$	$6_{2,5}$		27	39	4		$6_{1,5}$	$6_{5,2}$
$7_{5,2}$	$7_{2,6}$		62	44	1		$7_{2,5}$	$7_{6,2}$
$8_{5,3}$	$8_{2,7}$		106	28	0		$8_{3,5}$	$8_{7,2}$
$9_{5,4}$	$9_{2,8}$		142	13	0		$9_{4,5}$	$9_{8,2}$
$10_{5,5}$	$10_{2,9}$		154	5	0		$10_{5,5}$	$10_{9,2}$
$11_{5,6}$	$11_{2,10}$		137	3	0		$11_{6,5}$	$11_{10,2}$
$12_{5,7}$	$12_{2,11}$		102	1	0		$12_{7,5}$	$12_{11,2}$
$6_{6,0}$	$6_{3,4}$		4	16	14		$6_{0,6}$	$6_{4,3}$
$7_{6,1}$	$7_{3,5}$		19	53	15		$7_{1,6}$	$7_{5,3}$
$8_{6,2}$	$8_{3,6}$		50	88	5		$8_{2,6}$	$8_{6,3}$
$9_{6,3}$	$9_{3,7}$		102	88	2		$9_{3,6}$	$9_{7,3}$

$10_{6,1}$	$10_{3,8}$	170	56	1	$10_{4,6}$	$10_{8,3}$
$11_{6,5}$	$11_{3,9}$	240	27	0	$11_{5,}$	$11_{9,3}$
$12_{6,6}$	$12_{3,1}$	289	12	0	$12_{6,6}$	$12_{10,3}$
$7_{7,0}$	$7_{4,4}$	3	13	19	$7_{0,7}$	$7_{4,1}$
$8_{7,1}$	$8_{4,5}$	12	51	30	$8_{1,7}$	$8_{5,4}$
$9_{7,2}$	$9_{4,6}$	34	108	17	$9_{2,7}$	$9_{6,1}$
$10_{7,3}$	$10_{4,7}$	74	152	5	$10_{3,7}$	$10_{7,4}$
$11_{7,4}$	$11_{4,8}$	137	144	2	$11_{4,7}$	$11_{8,1}$
$12_{7,5}$	$12_{4,9}$	223	93	1	$12_{5,7}$	$12_{9,4}$
$8_{8,0}$	$8_{5,4}$	2	10	20	$8_{0,8}$	$8_{4,5}$
$9_{8,1}$	$9_{5,5}$	8	41	46	$9_{1,8}$	$9_{5,5}$
$10_{8,2}$	$10_{5,6}$	23	102	39	$10_{2,8}$	$10_{6,5}$
$11_{8,3}$	$11_{5,7}$	51	179	15	$11_{3,8}$	$11_{7,5}$
$12_{8,4}$	$12_{5,8}$	97	129	5	$12_{4,8}$	$12_{8,2}$
$9_{9,0}$	$9_{6,4}$	1	7	19	$9_{0,9}$	$9_{4,6}$
$10_{9,1}$	$10_{6,5}$	6	32	56	$10_{1,9}$	$10_{5,6}$
$11_{9,2}$	$11_{6,6}$	17	84	67	$11_{2,9}$	$11_{6,6}$
$12_{9,3}$	$12_{6,7}$	36	169	37	$12_{3,9}$	$12_{7,6}$
$10_{10,0}$	$10_{7,4}$	1	5	17	$10_{0,10}$	$10_{4,7}$
$11_{10,1}$	$11_{7,5}$	5	24	59	$11_{1,10}$	$11_{5,7}$
$12_{10,2}$	$12_{7,6}$	12	66	93	$12_{2,10}$	$12_{6,7}$
$11_{11,0}$	$11_{8,4}$	1	4	14	$11_{0,11}$	$11_{4,8}$
$12_{11,1}$	$12_{8,5}$	4	19	57	$12_{1,11}$	$12_{5,8}$
$12_{12,0}$	$12_{9,4}$	0	3	12	$12_{0,12}$	$12_{4,9}$

Запрещенные переходы *a*, *c*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^{c}R_{3,-2}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{c}P_{-3,2}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5	± 1	${}^{a}R_{-2,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{a}P_{2,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even
$2_{0,2}$	$3_{3,0}$		75	215	138		$2_{2,0}$	$3_{0,3}$
$3_{0,3}$	$4_{3,1}$		294	313	51		$3_{3,0}$	$4_{1,3}$
$4_{0,4}$	$5_{3,2}$		528	176	17		$4_{4,0}$	$5_{2,3}$
$5_{0,5}$	$6_{3,3}$		558	79	9		$5_{5,0}$	$6_{3,3}$
$6_{0,6}$	$7_{3,4}$		418	41	5		$6_{6,0}$	$7_{4,3}$
$7_{0,7}$	$8_{3,5}$		263	26	4		$7_{7,0}$	$8_{5,3}$
$8_{0,8}$	$9_{3,6}$		159	19	3		$8_{8,0}$	$9_{6,3}$
$9_{0,9}$	$10_{3,7}$		102	14	2		$9_{9,0}$	$10_{7,3}$
$10_{0,10}$	$11_{3,8}$		70	11	2		$10_{10,0}$	$11_{8,3}$
$11_{0,11}$	$12_{3,9}$		53	9	1		$11_{11,0}$	$12_{9,3}$
$3_{1,2}$	$4_{4,0}$		24	146	272		$3_{2,1}$	$4_{0,4}$
$4_{1,3}$	$5_{4,1}$		122	538	212		$4_{3,1}$	$5_{1,4}$
$5_{1,4}$	$6_{4,2}$		377	665	76		$5_{4,1}$	$6_{2,4}$
$6_{1,5}$	$7_{4,3}$		803	409	34		$6_{5,1}$	$7_{3,4}$
$7_{1,6}$	$8_{4,4}$		1171	206	21		$7_{6,1}$	$8_{4,4}$
$8_{1,7}$	$9_{4,5}$		1200	115	15		$8_{7,1}$	$9_{5,4}$
$9_{1,8}$	$10_{4,6}$		938	76	11		$9_{8,1}$	$10_{6,4}$
$10_{1,9}$	$11_{4,7}$		631	57	9		$10_{9,1}$	$11_{7,4}$
$11_{1,10}$	$12_{4,8}$		409	45	7		$11_{10,1}$	$12_{8,4}$
$4_{2,2}$	$5_{5,0}$		11	70	262		$4_{2,2}$	$5_{0,5}$
$5_{2,3}$	$6_{5,1}$		46	359	464		$5_{3,2}$	$6_{1,5}$
$6_{2,4}$	$7_{5,2}$		142	894	220		$6_{4,2}$	$7_{2,5}$

$7_{2,5}$	$8_{5,3}$	364	1038
$8_{2,6}$	$9_{5,4}$	793	675
$9_{2,7}$	$10_{5,5}$	1395	365
$10_{2,8}$	$11_{5,6}$	1869	215
$11_{2,9}$	$12_{5,7}$	1887	148
$5_{3,2}$	$6_{6,0}$	7	39
$6_{3,3}$	$7_{6,1}$	27	187
$7_{3,4}$	$8_{6,2}$	69	610
$8_{3,5}$	$9_{6,3}$	157	1272
$9_{3,6}$	$10_{6,4}$	336	1426
$10_{3,7}$	$11_{6,5}$	684	963
$11_{3,8}$	$12_{6,6}$	1276	548
$6_{4,2}$	$7_{7,0}$	5	27
$7_{4,3}$	$8_{7,1}$	19	110
$8_{4,4}$	$9_{7,2}$	46	338
$9_{4,5}$	$10_{7,3}$	94	887
$10_{4,6}$	$11_{7,4}$	176	1662
$11_{4,7}$	$12_{7,5}$	321	1825
$7_{5,2}$	$8_{8,0}$	4	21
$8_{5,3}$	$9_{8,1}$	15	78
$9_{5,4}$	$10_{8,2}$	36	206
$10_{5,5}$	$11_{8,3}$	69	514
$11_{5,6}$	$12_{8,4}$	121	1183
$8_{6,2}$	$9_{9,0}$	4	18
$9_{6,3}$	$10_{9,1}$	13	62
$10_{6,4}$	$11_{9,2}$	29	149
$11_{6,5}$	$12_{9,3}$	55	324

| | | |

Запрещенные переходы *a*, *c*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^{c}R_{3,-2}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{c}P_{-3,2}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	∓ 1	∓ 0.5	0	$+0.5$	± 1	${}^{a}R_{-2,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{a}P_{2,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even
$9_{7,2}$	$10_{10,0}$		3	15	48		$9_{2,7}$	$10_{0,10}$
$10_{7,3}$	$11_{10,1}$		11	52	207		$10_{3,7}$	$11_{1,10}$
$11_{7,4}$	$12_{10,2}$		24	121	694		$11_{4,7}$	$12_{2,10}$
$10_{8,2}$	$11_{11,0}$		3	13	41		$10_{2,8}$	$11_{0,11}$
$11_{8,3}$	$12_{11,1}$		9	45	158		$11_{3,8}$	$12_{1,11}$
$11_{9,2}$	$12_{12,0}$		2	12	36		$11_{2,9}$	$12_{0,12}$

${}^{c}R_{3,-2}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^{c}P_{-3,2}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5	$+1$	${}^{a}R_{-2,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^{a}P_{2,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd
$3_{1,3}$	$4_{1,4}$		10	21	13		$3_{3,1}$	$4_{1,4}$
$4_{1,4}$	$5_{1,5}$		31	38	12		$4_{4,1}$	$5_{2,4}$
$5_{1,5}$	$6_{1,6}$		56	39	8		$5_{5,1}$	$6_{3,4}$
$6_{1,6}$	$7_{1,7}$		73	32	5		$6_{6,1}$	$7_{4,4}$
$7_{1,7}$	$8_{1,8}$		80	24	4		$7_{7,1}$	$8_{5,4}$
$8_{1,8}$	$9_{1,9}$		77	18	3		$8_{8,1}$	$9_{6,4}$
$9_{1,9}$	$10_{1,10}$		68	14	2		$9_{9,1}$	$10_{7,4}$
$10_{1,10}$	$11_{1,11}$		58	11	2		$10_{10,1}$	$11_{8,4}$
$11_{1,11}$	$12_{1,12}$		49	9	1		$11_{11,1}$	$12_{9,4}$

$4_{2,3}$	$5_{5,1}$	9	31	32	$4_{3,2}$	$5_{1,5}$
$5_{2,4}$	$6_{5,2}$	33	79	39	$5_{4,2}$	$6_{2,5}$
$6_{2,5}$	$7_{5,3}$	73	108	30	$6_{5,2}$	$7_{3,5}$
$7_{2,6}$	$8_{5,4}$	124	108	21	$7_{6,2}$	$8_{4,5}$
$8_{2,7}$	$9_{5,5}$	172	91	15	$8_{7,2}$	$9_{5,5}$
$9_{2,8}$	$10_{5,6}$	205	72	11	$9_{8,2}$	$10_{6,5}$
$10_{2,9}$	$11_{5,7}$	216	56	9	$10_{9,2}$	$11_{7,5}$
$11_{2,10}$	$12_{5,8}$	209	45	7	$11_{10,2}$	$12_{8,5}$
$5_{3,3}$	$6_{6,1}$	7	30	46	$5_{3,3}$	$6_{1,6}$
$6_{3,4}$	$7_{6,2}$	25	92	76	$6_{4,3}$	$7_{2,6}$
$7_{3,5}$	$8_{6,3}$	60	163	67	$7_{5,3}$	$8_{3,6}$
$8_{3,6}$	$9_{6,4}$	115	202	50	$8_{6,3}$	$9_{4,6}$
$9_{3,7}$	$10_{6,5}$	187	199	36	$9_{7,3}$	$10_{5,6}$
$10_{3,8}$	$11_{6,6}$	267	171	27	$10_{8,3}$	$11_{6,6}$
$11_{3,9}$	$12_{6,7}$	337	139	21	$11_{9,3}$	$12_{7,6}$
$6_{4,3}$	$7_{7,1}$	5	25	53	$6_{3,1}$	$7_{1,7}$
$7_{4,4}$	$8_{7,2}$	19	86	110	$7_{4,4}$	$8_{2,7}$
$8_{4,5}$	$9_{7,3}$	46	177	118	$8_{5,4}$	$9_{3,7}$
$9_{4,6}$	$10_{7,4}$	89	268	94	$9_{6,4}$	$10_{4,7}$
$10_{4,7}$	$11_{7,5}$	154	316	70	$10_{7,4}$	$11_{5,7}$
$11_{4,8}$	$12_{7,6}$	241	309	53	$11_{8,4}$	$12_{6,7}$
$7_{5,3}$	$8_{8,1}$	4	21	53	$7_{3,5}$	$8_{1,8}$
$8_{5,4}$	$9_{8,2}$	15	73	134	$8_{4,5}$	$9_{2,8}$
$9_{5,5}$	$10_{8,3}$	35	163	173	$9_{5,5}$	$10_{3,8}$
$10_{5,6}$	$11_{8,4}$	69	281	155	$10_{6,5}$	$11_{4,8}$
$11_{5,7}$	$12_{8,5}$	119	390	120	$11_{7,5}$	$12_{5,8}$

Запрещенные переходы *a*, *c*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^{c}R_{3,-2}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^{c}P_{-3,2}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5	± 1	${}^{a}R_{-2,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^{a}P_{2,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd
$8_{6,3}$	$9_{9,1}$		4	18	49		$8_{3,6}$	$9_{1,9}$
$9_{6,4}$	$10_{9,2}$		13	61	143		$9_{4,6}$	$10_{2,9}$
$10_{6,5}$	$11_{9,3}$		29	140	219		$10_{5,6}$	$11_{3,9}$
$11_{6,6}$	$12_{9,4}$		54	258	224		$11_{6,6}$	$12_{4,9}$
$9_{7,3}$	$10_{10,1}$		3	15	44		$9_{3,7}$	$10_{1,10}$
$10_{7,4}$	$11_{10,2}$		11	52	140		$10_{4,7}$	$11_{2,10}$
$11_{7,5}$	$12_{10,3}$		24	119	249		$11_{5,7}$	$12_{3,10}$
$10_{8,3}$	$11_{11,1}$		3	13	40		$10_{3,8}$	$11_{1,11}$
$11_{8,4}$	$12_{11,2}$		9	45	131		$11_{4,8}$	$12_{2,11}$
$11_{9,3}$	$12_{12,1}$		2	12	36		$11_{3,9}$	$12_{1,12}$

${}^{c}R_{-3,4}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{c}P_{3,-4}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5	± 1	${}^{a}R_{4,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{a}P_{-4,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even
$3_{3,0}$	$4_{0,4}$		28	18	2		$3_{0,3}$	$4_{4,0}$
$4_{3,1}$	$5_{0,5}$		78	17	0		$4_{1,3}$	$5_{5,0}$
$5_{3,2}$	$6_{0,6}$		107	8	0		$5_{2,3}$	$6_{6,0}$
$6_{3,3}$	$7_{0,7}$		96	3	0		$6_{3,3}$	$7_{7,0}$

$7_{3,4}$	$8_{0,8}$	65	2	0	$7_{4,3}$	$8_{8,0}$
$8_{3,5}$	$9_{0,9}$	39	1	0	$8_{5,3}$	$9_{9,0}$
$9_{3,6}$	$10_{0,10}$	23	1	0	$9_{6,3}$	$10_{10,0}$
$10_{3,7}$	$11_{0,11}$	14	1	0	$10_{7,3}$	$11_{11,0}$
$11_{3,8}$	$12_{0,12}$	9	0	0	$11_{8,3}$	$12_{12,0}$
$4_{4,0}$	$5_{1,4}$	11	31	7	$4_{0,4}$	$5_{4,1}$
$5_{4,1}$	$6_{1,5}$	58	62	3	$5_{1,4}$	$6_{5,1}$
$6_{4,2}$	$7_{1,6}$	152	51	1	$6_{2,4}$	$7_{6,1}$
$7_{4,3}$	$8_{1,7}$	252	25	0	$7_{3,4}$	$8_{7,1}$
$8_{4,4}$	$9_{1,8}$	290	11	0	$8_{4,4}$	$9_{8,1}$
$9_{4,5}$	$10_{1,9}$	250	6	0	$9_{5,4}$	$10_{9,1}$
$10_{4,6}$	$11_{1,10}$	175	4	0	$10_{6,4}$	$11_{10,1}$
$11_{4,7}$	$12_{1,11}$	109	3	0	$11_{7,4}$	$12_{11,1}$
$5_{5,0}$	$6_{2,4}$	3	21	15	$5_{0,5}$	$6_{4,2}$
$6_{5,1}$	$7_{2,5}$	17	83	12	$6_{1,5}$	$7_{5,2}$
$7_{5,2}$	$8_{2,6}$	65	124	4	$7_{2,5}$	$8_{6,2}$
$8_{5,3}$	$9_{2,7}$	173	96	1	$8_{3,5}$	$9_{7,2}$
$9_{5,4}$	$10_{2,8}$	335	50	1	$9_{4,5}$	$10_{8,2}$
$10_{5,5}$	$11_{2,9}$	477	23	0	$10_{5,5}$	$11_{9,2}$
$11_{5,6}$	$12_{2,10}$	517	13	0	$11_{6,5}$	$12_{10,2}$
$6_{6,0}$	$7_{3,4}$	1	9	21	$6_{0,6}$	$7_{4,3}$
$7_{6,1}$	$8_{3,5}$	5	59	28	$7_{1,6}$	$8_{5,3}$
$8_{6,2}$	$9_{3,6}$	20	151	12	$8_{2,6}$	$9_{6,3}$
$9_{6,3}$	$10_{3,7}$	60	198	4	$9_{3,6}$	$10_{7,3}$
$10_{6,4}$	$11_{3,8}$	155	151	2	$10_{4,6}$	$11_{8,3}$
$11_{6,5}$	$12_{3,9}$	329	81	1	$11_{5,6}$	$12_{9,3}$

Запрещенные переходы *a*. *c*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^{c}R_{-3,1}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{c}P_{3,-4}$ $J-K_{-1}+K_1$ even	+1	+0.5	0	−0.5	−1	${}^{a}R_{4,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{a}P_{-1,3}$ $J-K_{-1}+K_1$ even
$7_{7,0}$	$8_{4,4}$		0	4	20		$7_{0,7}$	$8_{4,4}$
$8_{7,1}$	$9_{4,5}$		2	26	46		$8_{1,7}$	$9_{5,4}$
$9_{7,2}$	$10_{4,6}$		8	107	31		$9_{2,7}$	$10_{6,4}$
$10_{7,3}$	$11_{4,7}$		22	230	11		$10_{3,7}$	$11_{7,4}$
$11_{7,4}$	$12_{4,8}$		55	282	4		$11_{4,7}$	$12_{8,4}$
$8_{8,0}$	$9_{5,4}$		0	2	15		$8_{1,8}$	$9_{4,5}$
$9_{8,1}$	$10_{5,5}$		1	12	56		$9_{1,8}$	$10_{5,5}$
$10_{8,2}$	$11_{5,6}$		4	54	59		$10_{2,8}$	$11_{6,5}$
$11_{8,3}$	$12_{5,7}$		11	165	27		$11_{3,8}$	$12_{7,5}$
$9_{9,0}$	$10_{6,4}$		0	1	10		$9_{0,9}$	$10_{4,6}$
$10_{9,1}$	$11_{6,5}$		1	6	53		$10_{1,9}$	$11_{5,6}$
$11_{9,2}$	$12_{6,6}$		3	25	87		$11_{2,9}$	$12_{6,6}$
$10_{10,0}$	$11_{7,4}$		0	1	5		$10_{0,10}$	$11_{4,7}$
$11_{10,1}$	$12_{7,5}$		1	4	41		$11_{1,10}$	$12_{5,7}$
$11_{11,0}$	$12_{8,4}$		0	0	3		$11_{0,11}$	$12_{4,8}$

${}^{c}R_{-3,4}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^{c}P_{3,-4}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓1	∓0.5	0	+0.5	+1	${}^{c}R_{1,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^{a}P_{-4,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd
$4_{4,1}$	$5_{1,5}$		2	1	0		$4_{1,4}$	$5_{5,1}$
$5_{4,2}$	$6_{1,6}$		5	2	0		$5_{2,4}$	$6_{6,1}$

$6_{4,3}$	$7_{1,7}$	8	2	0	$6_{3,4}$	$7_{7,1}$
$7_{4,4}$	$8_{1,8}$	11	1	0	$7_{4,4}$	$8_{8,1}$
$8_{4,5}$	$9_{1,9}$	12	1	0	$8_{5,4}$	$9_{9,1}$
$9_{4,6}$	$10_{1,10}$	11	1	0	$9_{6,4}$	$10_{10,1}$
$10_{4,7}$	$11_{1,11}$	9	1	0	$10_{7,4}$	$11_{11,1}$
$11_{4,8}$	$12_{1,12}$	8	0	0	$11_{8,4}$	$12_{12,1}$
$5_{5,1}$	$6_{2,5}$	1	2	0	$5_{1,5}$	$6_{5,2}$
$6_{5,2}$	$7_{2,6}$	6	5	0	$6_{2,5}$	$7_{6,2}$
$7_{5,3}$	$8_{2,7}$	14	6	0	$7_{3,5}$	$8_{7,2}$
$8_{5,4}$	$9_{2,8}$	23	6	0	$8_{4,5}$	$9_{8,2}$
$9_{5,5}$	$10_{2,9}$	32	4	0	$9_{5,5}$	$10_{9,2}$
$10_{5,6}$	$11_{2,10}$	36	3	0	$10_{6,5}$	$11_{10,2}$
$11_{5,7}$	$12_{2,11}$	37	3	0	$11_{7,5}$	$12_{11,2}$
$6_{6,1}$	$7_{3,5}$	1	2	1	$6_{1,6}$	$7_{5,3}$
$7_{6,2}$	$8_{3,6}$	4	8	1	$7_{2,6}$	$8_{6,3}$
$8_{6,3}$	$9_{3,7}$	11	13	1	$8_{3,6}$	$9_{7,3}$
$9_{6,4}$	$10_{3,8}$	23	14	1	$9_{4,6}$	$10_{8,3}$
$10_{6,5}$	$11_{3,9}$	39	13	0	$10_{5,6}$	$11_{9,3}$
$11_{6,6}$	$12_{3,10}$	56	10	0	$11_{6,6}$	$12_{10,3}$
$7_{7,1}$	$8_{4,5}$	0	2	2	$7_{1,7}$	$8_{5,4}$
$8_{7,2}$	$9_{4,6}$	2	8	3	$8_{2,7}$	$9_{6,4}$
$9_{7,3}$	$10_{4,7}$	7	17	2	$9_{3,7}$	$10_{7,4}$
$10_{7,4}$	$11_{4,8}$	16	24	1	$10_{4,7}$	$11_{8,4}$
$11_{7,5}$	$12_{4,9}$	32	25	1	$11_{5,7}$	$12_{9,4}$
$8_{8,1}$	$9_{5,5}$	0	1	2	$8_{1,8}$	$9_{5,5}$
$9_{8,2}$	$10_{5,6}$	1	6	4	$9_{2,8}$	$10_{6,5}$
$10_{8,3}$	$11_{5,7}$	4	17	4	$10_{3,8}$	$11_{7,5}$
$11_{8,4}$	$12_{5,8}$	10	29	3	$11_{4,8}$	$12_{8,5}$

Запрещенные переходы *a*, *c*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^{c}R_{-3,4}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^{c}P_{3,-4}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5	± 1	${}^{a}R_{4,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^{a}P_{-4,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd
$9_{9,1}$	$10_{6,5}$		0	1	2		$9_{1,9}$	$10_{5,6}$
$10_{9,2}$	$11_{6,6}$		1	5	5		$10_{2,9}$	$11_{6,6}$
$11_{9,3}$	$12_{6,7}$		3	14	7		$11_{3,9}$	$12_{7,6}$
$10_{10,1}$	$11_{7,5}$		0	1	2		$10_{1,10}$	$11_{5,7}$
$11_{10,2}$	$12_{7,6}$		1	3	6		$11_{2,10}$	$12_{6,7}$
$11_{11,1}$	$12_{8,5}$		0	0	2		$11_{1,11}$	$12_{5,8}$

Запрещенный переход *b*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^{b}Q_{-3,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{b}Q_{3,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5	± 1	${}^{b}Q_{3,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^{b}Q_{-3,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even
$3_{3,0}$	$3_{0,3}$		138	297	138		$3_{0,3}$	$3_{3,0}$
$4_{3,1}$	$4_{0,4}$		445	319	41		$4_{1,3}$	$4_{4,0}$
$5_{3,2}$	$5_{0,5}$		674	158	13		$5_{2,3}$	$5_{5,0}$
$6_{3,3}$	$6_{0,6}$		640	67	6		$6_{3,3}$	$6_{6,0}$
$7_{3,4}$	$7_{0,7}$		450	33	4		$7_{4,3}$	$7_{7,0}$
$8_{3,5}$	$8_{0,8}$		273	21	3		$8_{5,3}$	$8_{8,0}$

$9_{3,6}$	$9_{0,9}$	162
$10_{3,7}$	$10_{0,10}$	101
$11_{3,8}$	$11_{0,11}$	69
$12_{3,9}$	$12_{0,12}$	52
$4_{1,0}$	$4_{1,3}$	41
$5_{4,1}$	$5_{1,4}$	230
$6_{4,2}$	$6_{1,5}$	684
$7_{4,3}$	$7_{1,6}$	1287
$8_{4,4}$	$8_{1,7}$	1640
$9_{4,5}$	$9_{1,8}$	1513
$10_{4,6}$	$10_{1,9}$	1105
$11_{4,7}$	$11_{1,10}$	713
$12_{4,8}$	$12_{1,11}$	449
$5_{5,0}$	$5_{2,3}$	13
$6_{5,1}$	$6_{2,4}$	70
$7_{5,2}$	$7_{2,5}$	248
$8_{5,3}$	$8_{2,6}$	681
$9_{5,4}$	$9_{2,7}$	1444
$10_{5,5}$	$10_{2,8}$	2306
$11_{5,6}$	$11_{2,9}$	2749
$12_{5,7}$	$12_{2,10}$	2519
$6_{6,0}$	$6_{3,3}$	6
$7_{6,1}$	$7_{3,4}$	29
$8_{6,2}$	$8_{3,5}$	91
$9_{6,3}$	$9_{3,6}$	245
$10_{6,4}$	$10_{3,7}$	592
$11_{6,5}$	$11_{3,8}$	1278
$12_{6,6}$	$12_{3,9}$	2337

15	2	$9_{6,3}$	$9_{9,0}$
11	1	$10_{7,3}$	$10_{10,0}$
9	1	$11_{8,3}$	$11_{11,0}$
7	1	$12_{9,3}$	$12_{12,0}$
319	445	$4_{0,4}$	$4_{3,1}$
846	230	$5_{1,4}$	$5_{4,1}$
793	70	$6_{2,4}$	$6_{5,1}$
422	29	$7_{3,4}$	$7_{6,1}$
197	17	$8_{4,4}$	$8_{7,1}$
105	11	$9_{5,4}$	$9_{8,1}$
67	8	$10_{6,4}$	$10_{9,1}$
49	6	$11_{7,4}$	$11_{10,1}$
38	5	$12_{8,4}$	$12_{11,1}$
158	674	$5_{0,5}$	$5_{3,2}$
793	684	$6_{1,5}$	$6_{4,2}$
1513	248	$7_{2,5}$	$7_{5,2}$
1360	91	$8_{3,5}$	$8_{6,2}$
763	48	$9_{4,5}$	$9_{7,2}$
380	31	$10_{5,5}$	$10_{8,2}$
212	22	$11_{6,5}$	$11_{9,2}$
141	16	$12_{7,5}$	$12_{10,2}$
67	640	$6_{0,6}$	$6_{3,3}$
422	1287	$7_{1,6}$	$7_{4,3}$
1360	681	$8_{2,6}$	$8_{5,3}$
2252	245	$9_{3,6}$	$9_{6,3}$
1993	112	$10_{4,6}$	$10_{7,3}$
1165	69	$11_{5,6}$	$11_{8,3}$
609	48	$12_{6,6}$	$12_{9,3}$

Запрещенный переход *b*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^bQ_{-3,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^bQ_{3,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	∓1	∓0.5	0	±0.5	±1	${}^bQ_{3,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^bQ_{-3,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even
$7_{7,0}$	$7_{4,3}$		4	33	450		$7_{0,7}$	$7_{3,4}$
$8_{7,1}$	$8_{4,4}$		17	197	1640		$8_{1,7}$	$8_{4,4}$
$9_{7,2}$	$9_{4,5}$		48	763	1444		$9_{2,7}$	$9_{5,4}$
$10_{7,3}$	$10_{4,6}$		112	1993	592		$10_{3,7}$	$10_{6,4}$
$11_{7,4}$	$11_{4,7}$		244	3040	244		$11_{4,7}$	$11_{7,4}$
$12_{7,5}$	$12_{4,8}$		512	2675	136		$12_{5,7}$	$12_{8,4}$
$8_{8,0}$	$8_{5,3}$		3	21	273		$8_{0,8}$	$8_{3,5}$
$9_{8,1}$	$9_{5,4}$		11	105	1513		$9_{1,8}$	$9_{4,5}$
$10_{8,2}$	$10_{5,5}$		31	380	2306		$10_{2,8}$	$10_{5,5}$
$11_{8,3}$	$11_{5,6}$		69	1165	1278		$11_{3,8}$	$11_{6,5}$
$12_{8,4}$	$12_{5,7}$		136	2675	512		$12_{4,8}$	$12_{7,5}$
$9_{9,0}$	$9_{6,3}$		2	15	162		$9_{0,9}$	$9_{3,6}$
$10_{9,1}$	$10_{6,4}$		8	67	1105		$10_{1,9}$	$10_{4,6}$
$11_{9,2}$	$11_{6,5}$		22	212	2749		$11_{2,9}$	$11_{5,6}$
$12_{9,3}$	$12_{6,6}$		48	609	2337		$12_{3,9}$	$12_{6,6}$
$10_{10,0}$	$10_{7,3}$		1	11	101		$10_{0,10}$	$10_{3,7}$
$11_{10,1}$	$11_{7,4}$		6	49	713		$11_{1,10}$	$11_{4,7}$
$12_{10,2}$	$12_{7,5}$		16	141	2519		$12_{2,10}$	$12_{5,7}$
$11_{11,0}$	$11_{8,3}$		1	9	69		$11_{0,11}$	$11_{3,8}$
$12_{11,1}$	$12_{8,4}$			38	449		$12_{1,11}$	$12_{4,8}$
$12_{12,0}$	$12_{9,3}$		1	7	52		$12_{0,12}$	$12_{3,9}$

${}^bQ_{-3,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^bQ_{3,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	$+0.5$	0	± 0.5	± 1	${}^bQ_{3,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^bQ_{-3,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd
$4_{4,1}$	$4_{1,4}$		10	20	10		$4_{1,4}$	$4_{4,1}$
$5_{4,2}$	$5_{1,5}$		34	33	9		$5_{2,4}$	$5_{5,1}$
$6_{4,3}$	$6_{1,6}$		58	33	6		$6_{3,4}$	$6_{6,1}$
$7_{4,4}$	$7_{1,7}$		76	26	4		$7_{4,4}$	$7_{7,1}$
$8_{4,5}$	$8_{1,8}$		82	19	3		$8_{5,4}$	$8_{8,1}$
$9_{4,6}$	$9_{1,9}$		77	14	2		$9_{6,4}$	$9_{9,1}$
$10_{4,7}$	$10_{1,10}$		68	11	1		$10_{7,4}$	$10_{10,1}$
$11_{4,8}$	$11_{1,11}$		58	9	1		$11_{8,4}$	$11_{11,1}$
$12_{4,9}$	$12_{1,12}$		48	7	1		$12_{9,4}$	$12_{12,1}$
$5_{5,1}$	$5_{2,4}$		9	33	34		$5_{4,5}$	$5_{4,2}$
$6_{5,2}$	$6_{2,5}$		36	83	36		$6_{5,5}$	$6_{5,2}$
$7_{5,3}$	$7_{2,6}$		84	108	25		$7_{6,5}$	$7_{6,2}$
$8_{5,4}$	$8_{2,7}$		144	102	16		$8_{7,5}$	$8_{7,2}$
$9_{5,5}$	$9_{2,8}$		199	83	11		$9_{8,5}$	$9_{8,2}$
$10_{5,6}$	$10_{2,9}$		233	63	8		$10_{9,5}$	$10_{9,2}$
$11_{5,7}$	$11_{2,10}$		241	48	6		$11_{10,5}$	$11_{10,2}$
$12_{5,8}$	$12_{2,11}$		228	38	5		$12_{11,5}$	$12_{11,2}$
$6_{6,1}$	$6_{3,4}$		6	33	58		$6_{4,6}$	$6_{4,3}$
$7_{6,2}$	$7_{3,5}$		25	108	84		$7_{5,6}$	$7_{5,3}$
$8_{6,3}$	$8_{3,6}$		67	187	67		$8_{6,6}$	$8_{6,3}$
$9_{6,4}$	$9_{3,7}$		136	221	45		$9_{7,6}$	$9_{7,3}$
$10_{6,5}$	$10_{3,8}$		228	206	31		$10_{8,6}$	$10_{8,3}$
$11_{6,6}$	$11_{3,9}$		328	169	22		$11_{9,6}$	$11_{9,3}$
$12_{6,7}$	$12_{3,10}$		410	132	16		$12_{10,6}$	$12_{10,3}$

Запрещенный переход *b*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^bQ_{-3,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^bQ_{3,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5	± 1	${}^bQ_{3,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^bQ_{-3,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd
$7_{7,1}$	$7_{4,4}$		4	26	76		$7_{1,7}$	$7_{4,4}$
$8_{7,2}$	$8_{4,5}$		16	102	144		$8_{2,7}$	$8_{5,4}$
$9_{7,3}$	$9_{4,6}$		45	221	136		$9_{3,7}$	$9_{6,4}$
$10_{7,4}$	$10_{4,7}$		98	327	98		$10_{4,7}$	$10_{7,4}$
$11_{7,5}$	$11_{4,8}$		183	367	68		$11_{5,7}$	$11_{8,4}$
$12_{7,6}$	$12_{4,9}$		299	340	48		$12_{6,7}$	$12_{9,1}$
$8_{8,1}$	$8_{5,4}$		3	19	82		$8_{1,8}$	$8_{4,5}$
$9_{8,2}$	$9_{5,5}$		11	83	199		$9_{2,8}$	$9_{5,5}$
$10_{8,3}$	$10_{5,6}$		31	206	228		$10_{3,8}$	$10_{6,5}$
$11_{8,4}$	$11_{5,7}$		68	367	183		$11_{4,8}$	$11_{7,5}$
$12_{8,5}$	$12_{5,8}$		129	498	129		$12_{5,8}$	$12_{8,5}$
$9_{9,1}$	$9_{6,4}$		2	14	77		$9_{1,9}$	$9_{4,6}$
$10_{9,2}$	$10_{6,5}$		8	63	233		$10_{2,9}$	$10_{5,6}$
$11_{9,3}$	$11_{6,6}$		22	169	328		$11_{3,9}$	$11_{6,6}$
$12_{9,4}$	$12_{6,7}$		48	340	299		$12_{4,9}$	$12_{7,6}$
$10_{10,1}$	$10_{7,4}$		1	11	68		$10_{1,10}$	$10_{4,7}$
$11_{10,2}$	$11_{7,5}$		6	48	241		$11_{2,10}$	$11_{5,7}$
$12_{10,3}$	$12_{7,6}$		16	132	410		$12_{3,10}$	$12_{6,7}$
$11_{11,1}$	$11_{8,4}$		1	9	58		$11_{1,11}$	$11_{4,8}$
$12_{11,2}$	$12_{8,5}$		5	38	228		$12_{2,11}$	$12_{5,8}$
$12_{12,1}$	$12_{9,4}$		1	7	48		$12_{1,12}$	$12_{4,9}$

${}^{b}R_{-3,3}$ $J \mid K_{-1}+K_1$ odd	${}^{b}P_{3,-3}$ $J \quad K_{-1}+K_1$ even	∓ 1	∓ 0.5	0
$3_{3,1}$	$4_{0,4}$		38	41
$4_{3,2}$	$5_{0,5}$		111	62
$5_{3,3}$	$6_{0,6}$		175	59
$6_{3,4}$	$7_{0,7}$		206	50
$7_{3,5}$	$8_{0,8}$		209	42
$8_{3,6}$	$9_{0,9}$		195	35
$9_{3,7}$	$10_{0,10}$		177	30
$10_{3,8}$	$11_{0,11}$		158	27
$11_{3,9}$	$12_{0,12}$		142	24
$4_{4,1}$	$5_{1,4}$		14	63
$5_{4,2}$	$6_{1,5}$		77	149
$6_{4,3}$	$7_{1,6}$		209	182
$7_{4,4}$	$8_{1,7}$		370	170
$8_{4,5}$	$9_{1,8}$		493	146
$9_{4,6}$	$10_{1,9}$		549	122
$10_{4,7}$	$11_{1,10}$		550	104
$11_{4,8}$	$12_{1,11}$		519	90
$5_{5,1}$	$6_{2,4}$		3	43
$6_{5,2}$	$7_{2,5}$		23	175
$7_{5,3}$	$8_{2,6}$		87	305
$8_{5,4}$	$9_{2,7}$		234	347
$9_{5,5}$	$10_{2,8}$		466	324
$10_{5,6}$	$11_{2,9}$		715	279
$11_{5,7}$	$12_{2,10}$		896	237

± 0.5	± 1	${}^{b}R_{3,-3}$ $J+K_{-1}+K_{1}$ odd	${}^{b}P_{-3,3}$ $J \quad K_{-1}+K_{1}$ even
13		$3_{1,3}$	$4_{4,0}$
12		$4_{2,3}$	$5_{5,0}$
9		$5_{3,3}$	$6_{6,0}$
7		$6_{4,3}$	$7_{7,0}$
6		$7_{5,3}$	$8_{8,0}$
5		$8_{6,3}$	$9_{9,0}$
4		$9_{7,3}$	$10_{10,0}$
4		$10_{8,3}$	$11_{11,0}$
3		$11_{9,3}$	$12_{12,0}$
41		$4_{1,4}$	$5_{4,1}$
44		$5_{2,4}$	$6_{5,1}$
34		$6_{3,4}$	$7_{6,1}$
26		$7_{4,4}$	$8_{7,1}$
20		$8_{5,4}$	$9_{8,1}$
17		$9_{6,4}$	$10_{9,1}$
14		$10_{7,4}$	$11_{10,1}$
12		$11_{8,4}$	$12_{11,1}$
71		$5_{1,5}$	$6_{4,2}$
97		$6_{2,5}$	$7_{5,2}$
80		$7_{3,5}$	$8_{6,2}$
61		$8_{4,5}$	$9_{7,2}$
47		$9_{5,5}$	$10_{8,2}$
38		$10_{6,5}$	$11_{9,2}$
32		$11_{7,5}$	$12_{10,2}$

Запрещенный переход *b*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^bR_{-3,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^bP_{3,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	∓ 1	∓ 0.5	0	± 0.5	± 1	${}^bR_{3,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	${}^bP_{-3,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even
$6_{6,1}$	$7_{3,4}$		1	19	87		$6_{1,6}$	$7_{4,3}$
$7_{6,2}$	$8_{3,5}$		7	118	162		$7_{2,6}$	$8_{5,3}$
$8_{6,3}$	$9_{3,6}$		26	321	153		$8_{3,6}$	$9_{6,3}$
$9_{6,4}$	$10_{3,7}$		80	495	119		$9_{4,6}$	$10_{7,3}$
$10_{6,5}$	$11_{3,8}$		208	547	91		$10_{5,6}$	$11_{8,3}$
$11_{6,6}$	$12_{3,9}$		446	511	73		$11_{6,6}$	$12_{9,3}$
$7_{7,1}$	$8_{4,4}$		1	7	82		$7_{1,7}$	$8_{4,4}$
$8_{7,2}$	$9_{4,5}$		3	55	218		$8_{2,7}$	$9_{5,4}$
$9_{7,3}$	$10_{4,6}$		11	218	247		$9_{3,7}$	$10_{6,4}$
$10_{7,4}$	$11_{4,7}$		29	492	205		$10_{4,7}$	$11_{7,4}$
$11_{7,5}$	$12_{4,8}$		73	711	158		$11_{5,7}$	$12_{8,4}$
$8_{8,1}$	$9_{5,4}$		0	4	62		$8_{1,8}$	$9_{4,5}$
$9_{8,2}$	$10_{5,5}$		2	24	241		$9_{2,8}$	$10_{5,5}$
$10_{8,3}$	$11_{5,6}$		6	108	346		$10_{3,8}$	$11_{6,5}$
$11_{8,4}$	$12_{5,7}$		14	336	319		$11_{4,8}$	$12_{7,5}$
$9_{9,1}$	$10_{6,4}$		0	2	38		$9_{1,9}$	$10_{4,6}$
$10_{9,2}$	$11_{6,5}$		1	12	219		$10_{2,9}$	$11_{5,6}$
$11_{9,3}$	$12_{6,6}$		4	50	420		$11_{3,9}$	$12_{6,6}$
$10_{10,1}$	$11_{7,4}$		0	1	22		$10_{1,10}$	$11_{4,7}$
$11_{10,2}$	$12_{7,5}$		1	7	165		$11_{2,10}$	$12_{5,7}$
$11_{11,1}$	$12_{8,4}$		0	1	12		$11_{1,11}$	$12_{4,8}$

Запрещенный переход *b*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^bR_{-3,3}$ J $K_{-1}+K_1$ even	${}^bP_{3,-3}$ J $K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	∓ 0.5	0	$+0.5$	$+1$	${}^bR_{3,-3}$ J $K_{-1}+K_1$ even	${}^bP_{-3,3}$ J $K_{-1}+K_1$ odd
$4_{4,0}$	$5_{1,5}$		2	2	0		$4_{0,4}$	$5_{5,1}$
$5_{4,1}$	$6_{1,6}$		6	3	0		$5_{1,4}$	$6_{6,1}$
$6_{4,2}$	$7_{1,7}$		11	2	0		$6_{2,4}$	$7_{7,1}$
$7_{4,3}$	$8_{1,8}$		13	1	0		$7_{3,4}$	$8_{8,1}$
$8_{4,4}$	$9_{1,9}$		12	0	0		$8_{4,4}$	$9_{9,1}$
$9_{4,5}$	$10_{1,10}$		9	0	0		$9_{5,4}$	$10_{10,1}$
$10_{4,6}$	$11_{1,11}$		5	0	0		$10_{6,4}$	$11_{11,1}$
$11_{4,7}$	$12_{1,12}$		3	0	0		$11_{7,4}$	$12_{12,1}$
$5_{5,0}$	$6_{2,5}$		2	4	2		$5_{0,5}$	$6_{5,2}$
$6_{5,1}$	$7_{2,6}$		8	9	1		$6_{1,5}$	$7_{6,2}$
$7_{5,2}$	$7_{2,7}$		18	10	0		$7_{2,5}$	$8_{7,2}$
$8_{5,3}$	$9_{2,8}$		30	6	0		$8_{3,5}$	$9_{8,2}$
$9_{5,4}$	$10_{2,9}$		40	3	0		$9_{4,5}$	$10_{9,2}$
$10_{5,5}$	$11_{2,10}$		43	1	0		$10_{5,5}$	$11_{10,2}$
$11_{5,6}$	$12_{2,11}$		37	1	0		$11_{6,5}$	$12_{11,2}$
$6_{6,0}$	$7_{3,5}$		1	5	4		$6_{0,6}$	$7_{5,3}$
$7_{6,1}$	$8_{3,6}$		5	15	4		$7_{1,6}$	$8_{6,3}$

Запрещенный переход *b*

Подветви		$\varkappa$					Подветви	
${}^bR_{-3,5}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^bP_{3,-5}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd	∓ 1	$+0.5$	0	± 0.5	± 1	${}^bR_{5,-3}$ $J+K_{-1}+K_1$ even	${}^bP_{-5,3}$ $J+K_{-1}+K_1$ odd
$8_{6,2}$	$9_{3,7}$		15	24	1		$8_{2,6}$	$9_{7,3}$
$9_{6,3}$	$10_{3,8}$		31	23	0		$9_{3,6}$	$10_{8,3}$
$10_{6,4}$	$11_{3,9}$		52	14	0		$10_{4,6}$	$11_{9,3}$
$11_{6,5}$	$12_{3,10}$		73	6	0		$11_{5,6}$	$12_{10,3}$
$7_{7,0}$	$8_{4,5}$		1	4	6		$7_{0,7}$	$8_{5,4}$
$8_{7,1}$	$9_{4,6}$		3	16	9		$8_{1,7}$	$9_{6,4}$
$9_{7,2}$	$10_{4,7}$		9	33	4		$9_{2,7}$	$10_{7,4}$
$10_{7,3}$	$11_{4,8}$		22	44	1		$10_{3,7}$	$11_{8,4}$
$11_{7,4}$	$12_{4,9}$		42	39	0		$11_{4,7}$	$12_{9,4}$
$8_{8,0}$	$9_{5,5}$		0	3	7		$8_{0,8}$	$9_{5,5}$
$9_{8,1}$	$10_{5,6}$		2	13	15		$9_{1,8}$	$10_{6,5}$
$10_{8,2}$	$11_{5,7}$		6	33	11		$10_{2,8}$	$11_{7,5}$
$11_{8,3}$	$12_{5,8}$		14	57	4		$11_{3,8}$	$12_{8,5}$
$9_{9,0}$	$10_{6,5}$		0	2	8		$9_{0,9}$	$10_{5,6}$
$10_{9,1}$	$11_{6,6}$		1	9	21		$10_{1,9}$	$11_{6,6}$
$11_{9,2}$	$12_{6,7}$		4	28	22		$11_{2,9}$	$12_{7,6}$
$10_{10,0}$	$11_{7,5}$		0	1	7		$10_{0,10}$	$11_{5,7}$
$11_{10,1}$	$12_{7,6}$		1	7	24		$11_{1,10}$	$12_{6,7}$
$11_{11,0}$	$12_{8,5}$		0	1	6		$11_{0,11}$	$12_{5,8}$

VI. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИИ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫХ СПЕКТРОВ

В соответствии с общепринятой практикой, молекулы расположены в алфавитном порядке соответственно их эмпирическим формулам, причем выполняются следующие правила

1 Символы элементов в эмпирических формулах молекул расположены в алфавитном порядке, за исключением следующих случаев

а) Символ C для углерода предшествует всем остальным символам Тем самым все органические соединения собраны в одну группу

б) В органических соединениях символ водорода H предшествует всем остальным символам, кроме C

в) Для дейтерия употребляется символ D, а не H^2

2 Все молекулы с формулой X_nY предшествуют молекулам с формулой $X_{n-1}YZ$ и т д

В некоторых случаях для облегчения идентификации молекул в скобках приводится обычная химическая формула или же название данного соединения Более распространенные изотопические комбинации молекул обычно предшествуют менее распространенным Таблицы содержат те молекулярные постоянные, которые определяются или были уже определены из сверхвысокочастотных спектров К таким величинам относятся прежде всего вращательные постоянные A, B и C (см стр 86), постоянные центробежного возмущения D_e (стр 20) или D_J и D_{JK} (стр 81), постоянные вращательно-колебательного взаимодействия α (стр 20) и постоянные l удвоения (стр 41) Колебательные частоты ω_1, ω_2 и т д обычно известны из инфракрасных спектров, они приводятся в тех случаях, когда они хорошо известны или же особенно важны благодаря своему влиянию на относительные интенсивности линий, соответствующих возбужденному состоянию Постоянные квадрупольной связи eqQ (стр 146) или $eQ\ \partial^2V/\partial a^2$, $eQ\ \partial^2V/\partial b^2$ и $eQ\ \partial^2V/\partial c^2$ даны для каждого из ядер молекулы Приведены также значения молекулярного дипольного момента μ или же его компонент вдоль главных осей μ_a, μ_b и μ_c В колонке «Примечания» можно найти ряд редко измеряемых постоянных, если они известны К ним относятся магнитные постоянные сверхтонкой структуры (стр 203), молекулярный g фактор (стр 266), параметр ширины линии $\Delta\nu$ (стр 309) и другие

Ссылки на литературу обычно даются для каждой из молекулярных постоянных Для дипольных моментов, приведенных в работе Вессона [359] и измеренных не радиоспектроскопическим методом, они не даются Аналогично не приводится литература для колебательных частот, указанных Герцбергом [145, 500] и измеренных также не радиоспектроскопическим методом Большая часть таблиц была составлена Дусманом

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, $см^{-1}$. Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия, *мгц* (α, D или q_t)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$AsCl_3^{35}$	B_0=2147,2 [509]	ω_1=410 ω_2=193 ω_3=370d ω_4=159d	α_2=4,2 [509]	As^{75}=—173 [637]	1,97	[509]	
$AsCl_2^{35}Cl^{37}$							Измерены частоты 5 линий [509]
$AsCl^{35}Cl_2^{37}$							Измерены частоты 2 линий [509]
$AsCl_3^{37}$	B_0=2044,7 [509]						
AsF_3	B_0=5878,971 [287, 915]	ω_1=707 ω_2=341 ω_3=644d ω_4=274d	α_2=—5 [915] α_4=—0,16 [915] D_{JK}=0,009 [915]	As^{75}=—236,23 [287, 915]	2,82 [557]	[287, 915]	Магнитное сверхтонкое взаимодействие= $=\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}\left[-0{,}012-\frac{0{,}012K^2}{J(J\ \ 1)}\right]$ *мгц* [915]
AsH_2D				As^{75}=—164 [647]	0,22 [647]	[798, 799, 647]	
AsD_3	B_0=57476,15 [1062]			As^{75}=—165,6 [1062]			
$B_2^{11}Br^{79}H_5$($B_2H_5Br_1$ бромодиборан)	B_0 3369,65 [476] C_0=3141,48 [476]			Br^{79}=293 [476]		[476]	
$B^{11}B^{10}Br^{79}H_5$ (B^{10} около Br^{79})	B_0=3398,62 [476] C_0=3176,05 [476]			Br^{79}=293 [476]			
$B^{10}B^{11}Br^{79}H_5$ (B^{10} около Br^{79})	B_0=3523,72 [476] C_0=3278,42 [476]			Br^{79}=293 [476]			

$B_2^{11}Br^{81}H_5$	B_0=3350,75 [476] C_0=3124,95 [476]			Br^{81}=244 [476]			
$B^{11}B^{10}Br^{81}H_5$ (B^{10} около Br^{81})	B_0=3379,95 [476] C_0=3159,85 [476]			Br^{81}=244 [476]			
$B^{10}B^{11}Br^{81}H_5$ (B^{11} около Br^{81})	B_0+C_0=6766,4 [476]			Br^{81}=244 [476]			
$B_5^{11}H_9$ (пентаборан)	B_0=7002,9 [754, 1058] C_0=48,9·10² [1058]				2,13 [1058]	[754, 1058]	
$B^{10}B_4^{11}H_9$ (B^{10} в вершине)	B_e=7089,8 [754]						Были измерены частоты линии для асимметричных изотопических комбинаций
$B_5^{11}D_9$	B_0=5211,35 [939] C_0=37·10² [1058]				2,16 [1058]		
$Br^{79}Cl^{35}$	B_e=4570,92 [564]	~430	α=23,22 [564]	Br^{79}=876,8 [564] Cl^{35}=—103,6 [564]	0,57 [564]	[564]	
$Br^{81}Cl^{35}$	B_e=4536,14 [564]	~430	α=22,95 [564]	Br^{81}=732,9 [564] Cl^{35}=—103,6 [564]			
$Br^{79}Cl^{37}$	B_e=4499,84 [564]	~420	α=21,94 [564]	Br^{79}=876,8 [564] Cl^{37}=—81,1 [564]			

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, *см*$^{-1}$ Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия, *мгц* (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$Br^{81}Cl^{37}$	B_e=4365,01 [564]	~420	α=21,67 [564]	Br^{81}=722,9 [564] Cl^{37}=—81,1 [564]			
$Br^{79}Cs$($CsBr$)	B_e=1081,34 [1057]	171 [851]	α=3,718 [1057] D=0,00027 [1057]			[1057]	Постоянная вращательно-колебательного взаимодействия γ_e=0,0031 *мгц* [1057]
$Br^{81}Cs$	B_e=1064,59 [1057]		α=3,631 [1057]				
$Br^{79}F$	B_e=10706,9 [563]	671	α=156,3 [563]	Br^{79}=1089,0 [563]	1,29 [563]	[563]	
$Br^{81}F$	B_e=10655,7 [563]		α 155,8 [563]	Br^{81}=909,2 [563]			
$Br^{79}F_3Si^{28}$(SiF_3Br)	B_0=1549,9 [684]		D_{JK}=0,0008 [684]	Br^{79}=440 [684]		[554, 684]	
$Br^{81}F_3Si^{28}$	B_0=1534,1 [684]		D_{JK}=0,0008 [684]	Br^{81}=370 [684]			
$Br^{79}Ge^{70}H_3$(GeH_3Br)	B_0=2438,57 [550]			Br^{79}=380 [550]		[550, 789]	
$Br^{81}Ge^{70}H_3$	B_0=2410,17 [550]			Br^{81}=321 [550]			

$Br^{79}Ge^{72}H_3$	B_0=2406,42 [550]			Br^{79}=380 [550]			
$Br^{81}Ge^{72}H_3$	B_0=2378,01 [550]			Br^{81}=321 [550]			
$Br^{79}Ge^{74}H_3$	B_0=2375,88 [550]			Br^{79}=380 [550]			
$Br^{81}Ge^{74}H_3$	B_0=2347,46 [550]			Br^{81}=321 [550]			
$Br^{79}Ge^{76}H_3$	B_0=2346,84 [550]			Br^{79}=380 [550]			
$Br^{81}Ge^{76}H_3$	B_0=2318,37 [550]			Br^{81}=321 [550]			
$Br^{79}H_3Si^{28}(SiH_3Br)$	B_0=4321,77 [435]			Br^{79}=336 [435]	1,31 [550]	[435, 550, 789]	
$Br^{81}H_3Si^{28}$	B_0=4292,62 [435]			Br^{81}=278 [435]			
$Br^{79}H_3Si^{29}$	B_0=4232,96 [435]			Br^{79}=336 [435]			
$Br^{81}H_3Si^{29}$	B_0=4203,70 [435]			Br^{81}=278 [435]			
$Br^{79}H_3Si^{30}$	B_0=4149,39 [435]			Br^{79}=336 [435]			
$Br^{81}H_3Si^{30}$	B_0=4120,09 [435]			Br^{81}=278 [435]			
$Br^{79}K^{39}$(KBr)	$Y_{01}(\approx B_e)$= =2434,947 [887]	231	α_e=12,136 [887]	Br^{79}=10,244 [887] K^{39}=—5,003 [887]	10,41 [887]	[887]	γ_e=0,023 *мгц* [887] Изменение величины eqQ в зависимости от колебательного состояния [887]

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, $см^{-1}$. Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия, *мгц* (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия $eq\zeta$, *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$Br^{81}K^{39}$	$Y_{01}(\approx B_e)=$ $=2415{,}075$ [887]		$\alpha_e=11{,}987$ [887]	$Br^{81}=8{,}555$ [887] $K^{39}=-5{,}002$ [887]			$\gamma_e=0{,}022$ *мгц* [1057]
$Br^{79}Li^{7}$ (LiBr)	$Y_{01}(\approx B_e)=$ $=16650{,}57$ [1057]	~480 [1057]	$\alpha_e=169{,}09$ [1057]	$Br^{79}=37{,}2$ [1057]	6,2 [1057]	[1057]	
$Br^{81}Li^{8}$	$Y_{01}(\approx B_e)=$ $=19161{,}51$ [1057]						
$Br^{81}Li^{7}$	$Y_{01}(\approx B_e)=$ $=16650{,}00$ [1057]		$\alpha_e=168{,}58$ [1057]	$Br^{81}=30{,}7$ [1057]			$\gamma_e=0{,}65$ *мгц* [1057]
$Br^{79}Na$(NaBr)	$Y_{01}(\approx B_e)=$ $=4534{,}51$ [1057]	315	$\alpha_e=28{,}25$ [1057] $D=0{,}007$ [1057]	$Br^{79}=58$ [1057]		[1057]	$\gamma_e=0{,}08$ *мгц* [1057]
$Br^{81}Na$	$Y_{01}(\approx B_e)=$ $=4509{,}34$ [1057]		$\alpha_e=28{,}06$ [1057]				
$Br^{79}Rb^{85}$(RbBr)	$B_e=1424{,}83$ [1057]	181 [1057]	$\alpha_e=5{,}578$ [1057] $D=0{,}0004$ [1057]			[1057]	$\gamma_e=0{,}008$
$Br^{79}Rb^{87}$	$B_e=1409{,}06$ [1057]		$\alpha_e=5{,}474$ [1057]				
$Br^{81}Rb^{85}$	$B_e=1406{,}59$ [1057]		$\alpha_e=5\ 461$ [1057]				

$Bi_3^{79}P$	B_0=996,4 [581]						Возможно, что значение B_0 неточно [1069]
$Bi_3^{81}P$	B_0=974,4 [581]						Возможно, что значение B_0 неточно [1069]
$CBi^{79}F_3(CF_3Br)$	B_0=2098,06[549, 808]		D_{JK}=0,0013 [808]	Bi^{79}=619 [549, 808]		[549, 808]	
$CBr^{81}F_3$	B_0=2078,50 [549, 808]		D_{JK}=0,0012 [808]	Br^{81}=517 [549, 808]			
$C^{12}Bi^{79}N^{14}(BrCN)$	B_0=4120,198 [351, 342, 820]	ω_1=580 ω_2=368*d* ω_3=2187	α_1=15,54 [351, 820] α_2=—11,564 [351, 820] D_J=0,0009 [560] q_l=3,918 [351, 820]	Bi^{79}=686,1 [351, 342, 820] N^{14}=—3,83 [351]	2,94	[351, 342]	eqQ для Br^{79} в колебательном состоянии (010)=682,8 [351, 809] α_2 для колебательного состояния (02^20)=—11,528 [809] Энергия резонанса Ферми W_{12}=61,5 *см*$^{-1}$ [809] $\Delta\nu$=27,1 *мгц/мм рт ст* [1036] $\Delta\nu \sim T^{-1\ 6}$ [1127]
$C^{13}Bi^{79}N^{14}$	B_0=4073,373 [342, 820]						
$C^{12}Br^{81}N^{14}$	B_0=4096,788 [351, 342, 820]		α_1=15,48 [351, 820] D_J=0,0008 [560] q_l=3,874 [351, 820]	Br^{81}=572,27 [351, 342, 820]			eqQ для Bi^{81} в колебательном состоянии (010)=570,4 [351, 809] α_2 для колебательного состояния (02^20)=—11,462 [809] Энергия резонанса Ферми W_{12}=60,5 *см*$^{-1}$ [809]
$C^{13}Br^{81}N^{14}$	B_0=4049,608 [342, 820]						

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, *см* $^{-1}$. Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия, *мгц* (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$C^{12}Br^{79}N^{15}$	B_0=3944,846 [820]						
$C^{12}Br^{81}N^{15}$	B_0=3921,787 [820]						
$CCl^{35}F_3(CF_3Cl)$	B_0=3335,56 [384]			Cl^{35}=—78,05 [384]		[384]	
$CCl^{37}F_3$	B_0=3251,51 [384]			Cl^{37}=—61,44 [384]			
$C^{12}Cl^{35}N^{14}(ClCN)$	B_0=5970,821 [351, 342]	ω_1=729 ω_2=397d ω_3=2201	α_2= =— 16,39 [351] q_l=7,500 [351]	Cl^{35}= - 83,33 [351, 342, 613] N^{14}=—3,63 [351]	2,80 [557]	[351, 342]	$\Delta\nu$=50 *мгц мм рт ст*
$C^{13}Cl^{35}N^{14}$	B_0=5939,795 [351, 342]						
$C^{12}Cl^{36}N^{14}$	B_0=5907,31 [447]			Cl^{36}=42,2 [447]			
$C^{12}Cl^{37}N^{14}$	B_0=5847,252 [351, 342]			Cl^{37}=—65,3 [351, 342]			
$C^{13}Cl^{37}N^{14}$	B_0=5814,710 [351, 342]						

$CCl_3^{35}O(COCl_3)$ (фосген)	$A_0=7918,75$ [960] $B_0=3474,99$ [960] $C_0=2412,25$ [960]			$e\frac{\partial^2 V}{\partial a^2}Q_{Cl^{35}}=$ $=-37,20$ [960] $e\frac{\partial^2 V}{\partial c^2}Q_{Cl^{35}}=$ $=27,07$ [960]		[960]	
$CCl^{35}Cl^{37}O$	$A_0=7867,76$ [960] $B_0=3379,94$ [960] $C_0=2361,48$ [960]			$e\frac{\partial^2 V}{\partial c^2}Q_{Cl^{37}}=$ $=24,20$ [960]			
CF_3J	$B_0=1523,23$ [553, 836]		$D_{JJ}=0,0006$ [553]	$J^{127}=-2143,8$ [553, 1003]	1,0 [1003]	[553]	
$CHBr_3^{79}$	$B_0=1247,61$ [581, 836]					[836]	
$CDBr_3^{79}$	$B_0=1239,45$ [836]						
$CHBr_3^{81}$	$B_0=1217,30$ [581, 836]						
$CDBr_3^{81}$	$B_0=1209,51$ [836]						
$CHClF_2$					1,29		Измерены частоты 18 линий [773]
$CHCl_3^{35}$	$B_0=3301,94$ [440, 575, 744]	$\omega_1=3030$ $\omega_2=672$ $\omega_3=363$ $\omega_4=1217d$ $\omega_5=760d$ $\omega_6=261d$			1,2	[575, 744]	
$CDCl_3^{35}$	$B_0=3250,17$ [440, 575, 744]						

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, $см^{-1}$. Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия, *мгц* (α, D или η_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$CHCl_3^{37}$	B_0=3129,51 [744]						
$C^{12}HF_3$	B_0 – 10348,74 [393, 744]				1,64 [744]	[393, 744]	$\Delta\nu$=18 *мгц/мм рт ст* [393]
$C^{13}HF_3$	B_0=10422,00 [744]						
$C^{12}DF_3$	B_0=9921,35 [744]						
$C^{12}HN$(HCN)	B_0=44315,97 [561, 796]	ω_1=2041,2 ω_2=711,7d ω_3=3368,6	D_J=0,1 [561] q_l=224,471 – 0,002614 × × $J(J+1)$ [558, 831, 1018, 1131]	N^{14}=–4,78 [761]	3,01 [890]		Дипольный момент в колебательном состоянии (01^{1}0)=2,96 [578]
$C^{13}HN$	B_0=43170,1 [561, 796]					[761, 796]	$\Delta\nu$=25 *мгц мм рт ст* [439]
$C^{12}DN$	B_0=36207,5 [561, 796]		q_l=188,37 – –0,0022 $J(J+1)$ [831]	D=0,15 [1132]			
$C^{13}DN$	B_0=35587,57 [561]						
$CHN^{14}O$(HCNO)	A_0=9194 10^2 [507] B_0=10992 [507] C_0=10991 [507]			N^{14}=–1,0 [689]		[507]	

$DN^{14}O$	$B_0=10199$ [507] $C_0=10197$ [507]	
$CHN^{15}O$	$B_0=10663$ [507] $C_0=10662$ [507]	
$C^{12}HNS^{32}$(HNCS)	$B_0=5903,0$ [462] $C_0=5828,0$ [462]	
$C^{13}HNS^{32}$	$\frac{1}{2}[B_0+C_0]=$ $=5847,3$ [462]	
$C^{12}DNS^{32}$	$B_0=5529,5$ [880] $C_0=5418,7$ [880]	
$C^{13}DNS^{32}$	$\frac{1}{2}[B_0+C_0]=$ $=5459,8$ [462]	
$C^{12}HNS^{33}$	$\frac{1}{2}[B_0+C_0]=$ $=5793,5$ [880]	
$C^{12}HNS^{34}$	$B_0=5763,6$ [880] $C_0=5691,7$ [880]	
CH_2Br_2		

	$\backslash^{14}=1,20$ [689]	1,72 [462]	[462 880]	B_0 и C_0 приводятся для вращательного состояния с $K=1$ Для K 0 $\frac{1}{2}(B_0 \quad C_0)=5864,5$ [462]
				$\frac{1}{2}(B_0 + C_0)$ для $K=1$
			[880]	B_0 и C_0 приводятся для $K=1$ Для $K=0$ $\frac{1}{2}(B_0 + C_0)=5472,9$ [880]
				$\frac{1}{2}(B_0 + C_0)$ для $K=1$
	$S^{33}=27,5$ [880]			$\frac{1}{2}(B_0 \quad C_0)$ для $K=0$
				B_0 и C_0 для K 1 Для K 0 $\frac{1}{2}(B_0 \quad C_0)=$ $=5726$ 7 [880]
		1,5		Измерены частоты 16 линий [356, 429]

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, $см^{-1}$ Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия, *мгц* (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$CH_2Cl_2^{35}$	$A_0=32001{,}8$ [795] $B_0=3320{,}4$ [795] $C_0=3065{,}2$ [795]			$e\frac{\partial^2 V}{\partial a^2}Q_{Cl^{35}}=-41{,}8$ [795] $e\frac{\partial^2 V}{\partial b^2}Q_{Cl^{35}}=-2{,}6$ [795] $e\frac{\partial^2 V}{\partial c^2}Q_{Cl^{35}}=39{,}2$ [795]	1,62 [795]	[795]	
$CDHCl_2^{35}$	$A_0=27198$ [795] $B_0=3305$ [795] $C_0=3027$ [795]						
$CD_2Cl_2^{35}$	$A_0=23676$ [795] $B_0=3284$ [795] $C_0=2993$ [795]						
$CH_2Cl^{35}Cl^{37}$	$A_0=31878{,}2$ [795] $B_0=3231{,}5$ [795] $C_0=2988{,}2$ [795]						
$CDHCl^{35}Cl^{37}$	$A_0=27090$ [795] $B_0=3217$ [795] $C_0=2951$ [795]						
$CD_2Cl^{35}Cl^{37}$	$A_0=23782$ [795] $B_0=3197$ [795] $C_0=2920$ [795]						

$CH_2Cl_2^{37}$	$A_0=31734$ [795] $B_0=3143$ [795] $C_0=2912$ [795]					
CHF	$A_0=49138\ 4$ [782] $B_0=10603\ 89$ [782] $C_0=9249\ 20$ [782]			1,96 [769]	[782]	
CHO	$A_0=282,106$ [378 642] $B_0=38834$ [378 642] $C_0=34004$ [378 642]	$\omega_1=2780$ $\omega_2=1743\ 6$ $\omega_3=1503$ $\omega_4=2874$ $\omega_5=1280$ $\omega_6=1167$		2 31 [642]	[642]	$\Delta\sigma=10$ м [illegible] см [642] Влияние центробежного возмущения [642]
CH_2O_2(HCOOH)	$A_0\approx80\ 10^3$ [677] $B_0=12055\ 9$ [677, 884, 1126] $C_0=10415,3$ [677, 884 1126]			1 7	[1126]	Вращательные постоянные, приведенные в работе [884] неправильны (Частное сообщение I Эрлангсона)
CHDO (HCOOD)	$B_0=11762\ 4$ [1126] $C_0=9970\ 3$ [1126]					
$CH_3B^{11}O$(BH CO)	$B_0=86\ 57\ 2$ [490]		$D_J=0\ 177$ [443] $D_{JK}=0\ 36$ [490]	$B^{11}=1,55$ [490]	1,80 [443 576, 490]	[490]
$CD_3B^{11}O$	$B_0=7336\ 6$ [490]		$D_{JK}=0\ 24$ [490]			
$CH_3B^{10}O$	$B_0=8980,1$ [443 576 490]		$\alpha_a=-22,6$ [443, 576] $\alpha_b=-5,7$ [443, 576] $D_{JK}=0,39$ [490]	$B^{10}=3\ 4$ [490, 576]		

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, *см*$^{-1}$. Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия, *мгц* (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$CD_3B^{19}O$	B_0=7530,34 [490]		D_{JK}=0,29 [490]				
$C^{12}H_3Br^{79}$	B_0=9568,19 [301, 437, 560]	ω_1=2972 ω_2=1305,1 ω_3=611 ω_4=3055,9d ω_5=1445,3d ω_6=952,0d	α_3=72,77 [1076] D_J=0,010 [560, 1124] D_{JK}=0,128 [560, 1124]	Br^{79}=577,1 [301, 437, 1076]	1,797 [557]	[301, 562, 340, 791]	
$C^{13}H_3Br^{79}$	B_0=9119,51 [562]						
$C^{12}HD_2Br^{79}$	B_0-C_0=158,85 [791]						
$C^{12}D_3Br^{79}$	B_0=7714,57 [811]	ω_1=2151 ω_2=987 ω_3=577 ω_4=2293d ω_5=1053d ω_6=717d	D_{JK}=0,039 [811]	Br^{79}=574,6 [811]			
$C^{12}H_3Br^{81}$	B_0=9531,84 [301, 437, 560]		α_3=77,32 [1076]	Br^{81}=482,16 [301, 437 1076]			
$C^{13}H_3Br^{81}$	B_0=9082,86 [562]						
$C^{12}HD_2Br^{81}$	B_0-C_0=157,22 [791]						

$C^{12}D_3Br^{81}$	B_0=7681,23 [811]		D_{JK}=0,039 [811]	Br^{81}=479,8 [811]			
$CH_3Br^{79}Hg^{198}(CH_3HgBr)$	B_0=1142,86 [1045]		D_{JK}=0,008 [1045]	Br^{79}=350 [1045]		[1045]	
$CH_3Br^{79}Hg^{199}$	B_0=1142,10 [1045]		D_{JK}=0,008 [1045]				
$CH_3Br^{79}Hg^{200}$	B_0=1141,36 [1045]		D_{JK}=0,008 [1045]				
$CH_3Br^{79}Hg^{202}$	B_0=1139,88 [1045]		D_{JK}=0,008 [1045]				
$CH_3Br^{81}Hg^{198}$	B_0=1125,28 [1045]		D_{JK}=0,008 [1045]	Br^{81}=290 [1045]			
$CH_3Br^{81}Hg^{199}$	B_0=1124,51 [1045]		D_{JK}=0,008 [1045]				
$CH_3Br^{81}Hg^{200}$	B_0=1123,76 [1045]		D_{JK}=0,008 [1045]				
$CH_3Br^{81}Hg^{202}$	B_0=1122,27 [1045]		D_{JK}=0,008 [1045]				
$C^{12}H_3Cl^{35}$	$A_0 \approx 150 \cdot 10^3$ [340, 438] B_0=13292,840 [301, 560, 1124, 1133]	ω_1=2966,2 ω_2=1354,9 ω_3=732,1 ω_4=3041,8*d* ω_5=1454,6*d* ω_6=1015,0*d*	α_3=115,21 [1076] α_6=49,01 [1076] D_J=0,0180 [560, 1021] D_{JK}=0,198 [560, 1124]	Cl^{35}=−74,740 [301, 404, 613, 811, 1133]	1,869 [557]	[301, 340, 388, 438, 525, 560, 791]	$\Delta\nu$=21 *мгц/мм рт ст* [1008]
$C^{13}H_3Cl^{35}$	B_0=12796,2 [388]						

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, *см*$^{-1}$. Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия, *мгц* (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$C^{12}HD_2Cl^{35}$	$B_0=11681{,}5$ [525, 791] $C_0=11372{,}6$ [525, 791]						
$C^{12}D_3Cl^{35}$	$B_0=10841{,}88$ [438, 811]	$\omega_1=2161$ $\omega_2=1029$ $\omega_3=695$ $\omega_4=2286d$ $\omega_5=2058d$ $\omega_6=777d$		$Cl^{35}=-74{,}41$ [811]			
$C^{12}H_3Cl^{36}$				$Cl^{36}=-15{,}8$ [745, 634]			
$C^{12}H_3Cl^{37}$	$B_0=13088{,}137$ [301, 560, 1133]		$\alpha_3=112{,}30$ [1076] $\alpha_6=48{,}19$ [1076] $D_J=0{,}027$ [560] $D_{JK}=0{,}184$ [560]	$Cl^{37}=-58{,}921$ [301, 404, 811, 1076, 1133]			D_J, вероятно ближе к 0,018 *мгц*, чем к 0,027 [869]
$C^{13}H_3Cl^{37}$	$B_0=12590{,}0$ [388]						
$C^{12}HD_2Cl^{37}$	B_0 $C_0=24674$ [525]						
$C^{12}D_3Cl^{37}$	B_0 10658,43 [438 811]			$Cl^{37}=$ 58,58 [811]			

$CH_3Cl^{35}Hg^{198}$	$B_0=2077,44$ [1045]		$D_{JK}=0,022$ [1045]	$Cl^{35}=-42$ [1045]		[1045]	
$CH_3Cl^{35}Hg^{199}$	$B_0=2077,13$ [1045]						
$CH_3Cl^{35}Hg^{200}$	$B_0=2076,82$ [1045]						
$CH_3Cl^{35}Hg^{202}$	$B_0=2076,20$ [1045]						
$CH_3Cl^{35}Hg^{204}$	$B_0=2075.59$ [1045]						
$CH_3Cl^{37}Hg^{198}$	$B_0=2006,14$ [1045]		$D_{JK}=0,020$ [1045]	$Cl^{37}=-33$ [1045]			
$CH_3Cl^{37}Hg^{199}$	$B_0=2005,79$ [1045]						
$CH_3Cl^{37}Hg^{200}$	$B_0=2005,45$ [1045]						
$CH_3Cl^{37}Hg^{202}$	$B_0=2004,76$ [1045]						
$CH_3Cl^{37}Hg^{204}$	$B_0=2004,09$ [1045]						
$CH_3Cl_3^{35}Si(CH_3SiCl_3)$	$B_0=1769,84$ [941]						
$CH_3Cl_3^{37}Si$	$B_0=1699,79$ [941]					[941]	
$C^{12}H_3F$	$A_0\approx154\cdot10^3$ [340] $B_0=25536,12$ [393, 486, 635, 1068]	$\omega_1=2964,5$ $\omega_2=1475,3$ $\omega_3=1048,2$ $\omega_4=2982,2d$ $\omega_5=1471,1d$ $\omega_6=1195,5d$	$D_J=0,059$ [635, 1068, 1124] $D_{Jk}=0,445$ [486, 635, 1068, 1124]		1,79 [393, 890]	[301, 340, 393, 486]	$\Delta\nu=20$ *мегц/мм рт ст* [393]

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, $см^{-1}$ Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия *мгц* (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$C^{12}H_2DF$	$B_0=24043$ [1218] $C_0=22939$ [1218]						
$C^{12}HD_2F$	$\frac{1}{2}[B_0+C_0]=$ $=21844,96$ [1218]						
$C^{13}H_3F$	$B_0=24862,37$ [393]						
$C^{12}D_3F$	$B_0=20449,83$ [811]		$D_J=0,033$ [635] $D_{JK}=0,228$ [486, 635]				
$CH_3F_3Si^{28}(CH_3SiF_3)$	$B_0=3715,63$ [554, 684]	ω (крутильная)=140 [660, 684]				[554, 684]	Высота потенциального барьера 410 $см^{-1}$ [660, 684] Вращательно-колебательная структура крутильных колебаний [684]
CH_3HgJ	$B_0=788$ [491]						
$C^{12}H_3J^{127}$	$A_0\approx150\ 10^3$ [301] $B_0=7501,31$ [301, 560, 1124]	$\omega_1=2969,8$ $\omega_2=1251,5$ $\omega_3=532,8$ $\omega_4=3060,3d$ $\omega_5=1440,3d$ $\omega_6=880,1d$	$D_J=0,0063$ [560, 1124] $D_{JK}=0,099$ [560, 1124]	$J^{127}=-1934$ [301]	1,65 [557]	[301, 340, 438, 791]	

$C^{13}H_3J^{127}$	B_0=7119,04 [301]						
$C^{12}HD_2J^{127}$	B_0-C_0=97,67 [791]						
$C^{12}D_3J^{127}$	B_0=6040,28 [438, 811]		D_{JK}=0,047 [811]	J^{127}=−1929 [811]			
$C^{12}H_3J^{129}$				J^{129}= −1422 [415]			
$C^{12}H_3J^{131}$				J^{131}=−973 [930]			
CH_3NO_2	B_0=10542,5 [1121] C_0=5876,7 [1121]		D_{JK}=0,16 [1121]		3,1		Высота потенциального барьера=4,20 $см^{-1}$ [1121]
$C^{12}H_4O^{16}(CH_3OH)$	Могут быть рассчитаны из структуры [595, 907]				μ параллельно оси C—O=0,885 [595, 907], μ перпендикулярно оси C—O=1,44 [595]	[595, 907]	Моменты и произведения инерции [595, 907]. Высота потенциального барьера=374,8 $см^{-1}$ [595, 907] Частоты линий [629]
$C^{13}H_4O^{16}$					μ параллельно оси C—O=0,886 [907], μ перпендикулярно оси C—O=1,44 [907]		Частоты линий [629]
$C^{12}H_4O^{18}$					μ параллельно оси C—O=0,890 [907], μ перпендикулярно оси C—O=1,44 [907]		Частоты линий [629]

Химическая формула	Вращательные постоянные A B и C *мгц*	Колебательные частоты, $см^{-1}$ Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно колебательного взаимодействия *мгц* (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент 10^{-18} CGSI	Литература по структурным данным	Примечания
$C^{12}H_4S^{32}(CH_3SH)$	$\frac{1}{2}(B_0 + C_0) = 12643.6$ [683, 970]				1.26 [683]	[683, 970]	Вращательное колебательное взаимодействие для основного и двух возбужденных состояний крутильных колебаний [970]. Высота потенциального барьера = 280 $см^{-1}$ [1168, 1043]
$C^{13}H_4S^{32}$	$\frac{1}{2}(B_0 + C_0) = 12193.8$ [970]						
$C^{12}H_3SD$	$\frac{1}{2}(B_0 + C_0) = 12193.1$ [970]						
$C^{12}D_3SH$	$\frac{1}{2}(B_0 + C_0) = 10366.7$ [970]						
$C^{12}H_4S^{33}$				$e\frac{\partial^2 V}{\partial a^2} Q_{S^{33}} = -27.57$ [1069]			
$C^{12}H_4S^{34}$	$\frac{1}{2}(B_0 + C_0) = 12459.7$ [683, 970]						

$CH_3N(CH_3NH)$	$A_0=10\,976$ [781] $B_0=22604$ [781] $C_0=21723$ [781]				$=0\ 0$ [781] $\mu_c=1\ 23$ [781]		Вращательный спектр [781 966 1081 1109] Потенциальный барьер= 660 $см^{-1}$ [1081 1109]
$CH_6Si^{28}(CH_3SiH_3)$	$B_0=10969\ 0$ [645]				0 73 [64]		Высота потенциального барьера= $см^{-1}$ [645 1071] Анализ взаимодействия вращения и внутреннего вращения [1071]
$CH_3Si^{28}D_3$	$B_0=9622\ 8$[645]						
CH_6Si^{29}	$B_0=10885$ [645]						
$CH_3Si^{29}D_3$	$B_0=8572$ [645]						
CH_6Si^{30}	$B_0=10806$ [645]						
$CH_3Si^{30}D_3$	$B_0=9525$ [645]						
$CH_6Sn^{116}(CH_3SnH_3)$	$B_0=6910\ 5$ [644]				0 68 [644]	[644]	
CH_6Sn^{117}	$B_0=6905\ 3$ [644]						
CH_6Sn^{118}	$B_0=6900\ 2$ [64]						
CH_6Sn^{119}	$B_0=6895\ 1$ [644]						
CH_6Sn^{120}	$B_0=6890\ 2$ [644]						
$C^{12}JN(JCN)$	$B_0=3225\ 527$ [342 351]	$\omega_1=470$ $\omega_2=321d$ $\omega_3=2158$	$\alpha_1=9\ 33$ [351] $\alpha_2=-9\ 52$ [351] $D_J=0\ 0009$ [560] $c_l=2\ 69$ [531]	$J^{127}=\ 2420$ [351] $\chi^{14}=3\ 80$ [351]	3 71	[342 351]	$\Delta=20$ *кгц/мм рт ст* [3 1] Аномалии в сверхтонкой структуре J^1 [760]
$C^{13}JN$	$B_0=3177\ 035$ [3]						

Химическая формула	Вращательные постоянные A B и C, *мгц*	Колебательные частоты, $см^{-1}$ Буква d указывает на вырождение данного колебания
$C^{12}O^{16}$	$B_e=57897\ 5$ [486]	2170 21
$C^{13}O^{16}$	$B_e=55344\ 9$ [486]	2074,81
COF_2	$\frac{A_0-C_0}{2}=2966\ 2$ [692]	
$C^{12}O^{16}S^{32}(OCS)$	$B_0=6081,490$ [209, 821, 914]	$\omega_1=859$ $\omega_2=527d$ $\omega_3=2079$
$C^{13}O^{16}S^{32}$	$B_0=6061,886$ [351, 821]	

Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия, *мгц* (α D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$\alpha=524$ 1 [486] $D_e=-0,189$ [486 85 ·]		0,10	[486]	
$\alpha=488$ 3 [486] $D_e=0,174$ [486]				
				Параметр асимметрии $\chi=0,9796$ [692]
$\alpha_1=20,56$ [351, 821] $\alpha_==-10,56$ [351, 821] $\alpha_3=36,36$ [1099] $D_J=0,001310$ [635, 1068] $q_l=6,344$ [351, 821]		0,709 [163, 559]	[351]	Дипольный момент в колебательном состоянии $(01^10)=0,700$ [559] $\Delta v=6,1$ *мгц/мм рт ст* [351, 763] Энергия ферми-резонанса $W_{12}=43,2$ *см*$^{-1}$ [818] Молекулярный q фактор $=-0,025$ [735] Измерение ширины линии с J и T [763, 1035]
$\alpha_1=17,94$ [773] $\alpha_2=-10,10$ [351] $q_l=6,45$ [351]		0,709 [559]		

$C^{14}O^{16}S^{32}$	B_0=6043,25 [336]		α_2=−9,4 [336] q_l=6,7 [336]				
$C^{12}O^{17}S^{32}$	B_0=5883,67 [418]			O^{17}=−1,32 [742]			
$C^{12}O^{18}S^{32}$	B_0=5704,83 [351]		α_1=16,19 [773] α_2=−10,16 [773] q_l=5,62 [773]				
$C^{12}O^{16}S^{33}$	B_0=6004,905 [349, 821, 1133]			S^{33}=−29,130 [349, 734, 1133]			
$C^{12}O^{16}S^{34}$	B_0=5932,816 [209, 821]		α_1=17,68 [773] α_2=−10,37 [351] q_l=6,07 [351]		0,709 [559]		
$C^{12}O^{16}S^{35}$	B_0=5865,2 [382]			S^{35}=21,90 [382, 1012]			
$C^{12}O^{16}S^{36}$	B_0=5799,67 [418]						
$C^{13}O^{16}S^{34}$	B_0=5911,730 [349]						
$C^{12}O^{16}Se^{80}$(OCSe)	B_0=4017,68 [444]		α_1=13,27 [444] α_2=−6,92 [444] D_J=0,0008 [444] q_l=3,15 [444]		0,754 [444]	[444]	Дипольный момент в колебательном состоянии (01^10)=0,730 [444] в состоянии (100)=0,728 [444]. Молекулярный g-фактор=−0,019 [896]

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, см$^{-1}$ Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия *мгц* (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eq_z, *мгц*	Дипольный момент 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$C^{13}O^{16}Se^{80}$	B_0=3980,05 [444]						Отношение частот для изотопов селена [485]
$C^{12}O^{16}Se^{74}$	B_0=4095,79 [444]						
$C^{12}O^{16}Se^{75}$				Se^{75}=946 *мгц* [994]			
$C^{12}O^{16}Se^{76}$	B_0=4068,47 [444]		α_2=−7,00 [444] q_l=−3,24 [444]				
$C^{12}O^{16}Se^{77}$	B_0=4055,30 [444]		α_1=13,78 [444] α_2=−6,98 [444] q=3,21 [444]				
$C^{12}O^{16}Se^{78}$	B_0=4042,46 [444]		α_1=13,40 [444] α_2=−6,96 [444] D_J=0,0008 [444] q_l=3,19 [444]				
$C^{13}O^{16}Se^{78}$	B_0=4005,11 [444]						
$C^{12}O^{16}Se^{79}$				Se^{79}=752,0 [896]			

$C^{12}O^{16}Se^{82}$	B_0=3994,01 [444]		α_1=13,12 [444] α_2=−6,86 [444] D_J=0,0008 [444] q_l=3,12 [444]				
$C^{12}S^{32}$	B_e=24584,35 [858]	1285,1	α_e=177,54 [858] D_e=0,040 [858]		2,0 [858]	[858]	
$C^{13}S^{32}$	B_e=23205,26 [858]						
$C^{12}S^{33}$	B_e=24381,01 [858]			S^{33}=12,84 [858]			Магнитная сверхтонкая структура=0,02**I**·**J** [858]
$C^{12}S^{34}$	B_e=24190,20 [858]						
$CSF_8(CF_3SF_5)$	B_0=1097,6 [772]	ω (крутильная)=94 [772]				[772]	Высота потенциального барьера = 220 $см^{-1}$ [772]. Вращательно-колебательный эффект для заторможенных колебаний [772]
CSSe(SCSe)	$B_0\approx$2020 [460]						Данные для различных изотопов под вопросом [460]
$CSTe^{130}$(SCTe)	B_0=1559,9303 [1051]		α_2=−3,2446 [1051] q_l=0,6599 [1051]		0,172 [1051]	[1051]	

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, *см*$^{-1}$. Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия, *мгц* (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$CSTe^{122}$	$B_0=1584,1224$ [1051]		$\alpha_2=-3,2870$ [1051] $q_l=0,6786$ [1051]				
$CSTe^{123}$	$B_0=1580,9261$ [1051]		$\alpha_2=-3,2818$ [1051] $q_l=0,6776$ [1051]				
$CSTe^{124}$	$B_0=1577,7898$ [1051]		$\alpha_2=-3,2764$ [1051] $q_l=0,6752$ [1051]				
$CSTe^{125}$	$B_0=1574,6925$ [1051]		$\alpha_2=-3,2712$ [1051] $q_l=0,6728$ [1051]				
$CSTe^{126}$	$B_0=1571,6524$ [1051]		$\alpha_2=-3,2657$ [1051] $q_l=0,6706$ [1051]				
$CSTe^{128}$	$B_0=1565,7022$ [1051]		$\alpha_2=-3,2551$ [1051] $q_l=0,6649$ [1051]				

$C_2F_3N^{14}(CF_3CN)$	B_0=2945,54 [808]		D_J=0,0004 [808] D_{JK}=0,0058 [808]	N^{14}=−4,70 [808]		[808]	
$C_2F_3N^{15}$	B_0=2855,86 [808]		D_J=0,0004 [808] D_{JK}=0,0056 [808]				
C_2HCl^{35}(HCCCl)	B_0=5684,2 [452]			Cl^{35}=−79,7 [452]	0,44 [452]	[452]	
C_2DCl^{35}	B_0=5187,0 [452]			Cl^{35}=−79,6 D=0,18 [1132]			
C_2HCl^{37}	B_0=5572,3 [452]			Cl^{37}=−62,7 [452]			
C_2DCl^{37}	B_0=5084,2 [452]			Cl^{37}=−63,1 [452]			
$C_2H_2Cl^{35}F(CH_2CFCl)$	A_0=10681,6 [468] B_0=5102,2 [468] C_0=3448,4 [468]			$e\frac{\partial^2 V}{\partial a^2}Q_{Cl^{35}}$=−73,3 [468] $e\frac{\partial^2 V}{\partial b^2}Q_{Cl^{35}}$=−39,8 [468]			
$C_2H_2Cl^{37}F$	A_0=10681,3 [468] B_0=4955,0 [468] C_0=3380,5 [468]						
$C_2H_2F_2(CH_2CF_2)$	A_0=11001 [432] B_0=10427 [432] C_0=5345,1 [432]				1,37 [432]	[432]	

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, $см^{-1}$. Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия, *мгц* (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
C_2H_2O(H_2C_2O, кетен)	$A_0 \approx 280 \cdot 10^3$ [459, 765] $B_0 = 10293{,}28$ [459, 765] $C_0 = 9915{,}87$ [459, 765]	$\omega_7 = 670$ [765] $\omega_8 = 570$ [765] $\omega_9 = 490$ [765]	$D_{JK} = 0{,}477$ [765] $D_J = 0{,}003 \pm \pm 0{,}002$ [765]		1,41 [765]	[765, 844]	Дипольный момент измерен в возбужденном состоянии [765]. Вращательно-колебательные постоянные [765]
C_2HDO (дейтерокетен)	$A_0 \approx 195 \cdot 10^3$ [765] $B_0 = 9647{,}05$ [765] $C_0 = 9174{,}63$ [765]				1,42 [765]		
C_2D_2O	$B_0 = 9120{,}80$ [459, 765] $C_0 = 8552{,}66$ [459, 765]		$D_{JK} = 0{,}35$ [765]		1,44 [765]		
$C_2H_3Br^{79}$ (бромистый винил)	$B_0 = 4162{,}2$ [476] $C_0 = 3862{,}9$ [476]			$Br^{79} = 479$ [476]			
$C_2H_3Br^{81}$	$B_0 = 4138{,}0$ [476] $C_0 = 3841{,}9$ [476]			$Br^{81} = 399$ [476]			
$C_2H_3Cl^{35}$ (хлористый винил)	$A_0 = 56121$ [396] $B_0 = 6030{,}5$ [396] $C_0 = 5445{,}2$ [396]			$e\frac{\partial^2 V}{\partial a^2} Q_{Cl^{35}} = -57$ [396] $e\frac{\partial^2 V}{\partial b^2} Q_{Cl^{35}} = 26$ [396]	1,44		
$C_2H_3Cl^{37}$	$A_0 = 56281$ [396] $B_0 = 5903{,}7$ [396] $C_0 = 5341{,}3$ [396]						

$C_2H_3F_3$(CF_3CH_3, метилфтороформ)	B_0=5185 [289, 557]	ω (крутильная)=234 [660]			2,32 [557, 744]		Высота потенциального барьера=1216 $см^{-1}$ [389, 660]
C_2H_3J (йодистый винил)	$A_0=52\cdot10^3$ [1020, 1093] B_0=3258,7 [1020, 1093] C_0=3066,7 [1020, 1093]			$e\frac{\partial^2V}{\partial a^2}Q_{J^{127}}=-1650$ [1020, 1093] $e\frac{\partial^2V}{\partial b^2}Q_{J^{127}}=767$ [1020, 1093]			
$C_2^{12}H_3N^{14}$(CH_3CN, метилцианид)	B_0=9198,83 [428, 475, 508, 890]	ω_4=918 ω_7=1124d ω_8=380d	α_4=46,3 [475] α_7=5,2 [475] $\alpha_8=-22,5$ [475] D_{JK}=0,178 [508] q_7=4,5 [475, 532] q_8=17,7 [475, 532]	$N^{14}=-4,40$ [249, 475, 508, 573, 428]	3,92 [475, 890]	[508, 573]	
$C^{13}H_3C^{12}N^{14}$	B_0=8933,15 [475]						
$C^{12}H_3C^{13}N^{14}$	B_0=9194,20 [475, 508]						
$C_2^{12}H_2DN^{14}$	B_0=8759,17 [1210a] C_0=8608,50 [1210a]						
$C_2^{12}HD_2N^{14}$	B_0=8320,05 [1210a] C_0=8164,42 [1210a]						
$C^{12}D_3C^{12}N^{14}$	B_0=7857,93 [508]		D_{JK}=0,113 [508]				

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, *см*$^{-1}$. Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия *мгц* (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$(^{12}D)_3C^{13}\backslash^{14}$	B_0=7448,51 [508]		D_{JK}=0,110 [508]				
$C^{12}H_3C^{12}N^{15}$	B_0=8921,81 [475]						
$C_2^{12}H_3N$(CH_3NC, метилизоциани,д)	B_0=10052,90 [508]	ω_8=290 [428]	α_8=1,2 [532] D_{JK}=0,22 [508] q_8=28 [532]	$\lvert N^{14}\rvert$<0,5 [249, 508, 573]	3,83 [890]	[508, 573, 121a]	
$C^{12}H_3NC^{13}$	B_0=9695,91 [508]						
$C^{12}H_2DNC^{12}$	B_0=9578,27 [1210a] C_0=9397,88 [1210a]						
$C^{12}HD_2NC^{12}$	B_0=9096,80 [1210a] C_0=8910,61 [1210a]						
$C^{12}D_3NC^{12}$	B_0=8582,06 [508]		D_{JK}=0,14 [508]				
$C^{12}D_3NC^{13}$	B_0=8278,79 [508]		D_{JK}=0,13 [508]				
$C_2H_3NS^{32}$(CH_3NCS, метилизотиоцианат)	$\frac{B_0+C_0}{2}$=2527,1 [370] A_0=78,2·10^3				3,18	[370]	

$C_2H_3NS^{34}(CH_3NCS)$	$\frac{B_0+C_0}{2}=2462,6$ [370]		
$C_2H_3NS(CH_3SCN$, метилтиоцианат)	$\frac{B_0+C_0}{2}$-2837 [370]		
$C_2H_4F_2(CH_3CHF_2)$	$A_0=9491,95$ [1111] $B_0=8962,65$ [1111] $C_0=5170,43$ [1111]		
$C_2^{12}H_4O$ (окись этилена)	$A_0=25484$ [338, 285, 386, 602] $B_0=22121$ [338, 285, 386, 602] $C_0=14098$ [338, 285, 386, 602]		
$C^{12}C^{13}H_4O$	$A_0=25291,2$ [602] $B_0=21597,4$ [602] $C_0=13825,2$ [602]		
$C_2^{12}D_4O$	$A_0=20399$ [386, 602] $B_0=15457$ [386, 602] $C_0=11544$ [386, 602]		
$C_2H_4S^{32}$ (сернистый этилен)	$A_0=21974$ [602] $B_0=10824,9$ [602] $C_0=8026,3$ [602]		
$C_2D_4S^{32}$	$A_0=15471$ [602] $B_0=9197,6$ [602] $C_0=6819,0$ [602]		

		3,16	[370]	
			[1111]	Высота потенциального барьера = 1250 $см^{-1}$ [1111]
		1,88 [602]	[338, 386, 602]	
		1,84 [602]	[602]	

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, *см*$^{-1}$. Буква *d* указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия *мгц* (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$C_2H_4S^{34}$	A_0-21974 [602] B_0=10551,0 [602] C_0=7874,7 [602]						
$C_2H_5Cl^{35}$ (хлористый этил)	B_0=5493,76 [1130] C_0=4962,24 [1130]	ω (крутильная)=215 [1130]		$e\frac{\partial^2 V}{\partial a^2}Q_{Cl}$= =−48,44 [1130] $e\frac{\partial^2 V}{\partial b^2}Q_{Cl}$=13,9 [1130]		[1130]	Высота потенциального барьера=1050 *см*$^{-1}$ [1130]
$C_2H_5Cl^{37}$	B_0=5397,29 [1130] C_0=4812,22 [1130]			$e\frac{\partial^2 V}{\partial a^2}Q_{Cl}$= =−36,9 [1130] $e\frac{\partial^2 V}{\partial b^2}Q_{Cl}$=10,1 [1130]		[1130]	
C_2H_5N (этиленамин)	A_0=22736,1 [976, 990, 910] B_0=21192,3 [976, 990, 910] C_0=13383,3 [976, 990, 910]				μ_a=1,89 [910] μ_b=1,67 [910] μ_c=0,89 [910]	[976]	Расхождение в значениях A, B и C, приводимых в работах [976, 990, 910]
C_2H_6O (этиловый спирт)					1,7		Измерены частоты 9 линий [369]

$C_3HF_3(CF_3CCH)$	$B_0=2877,95$ [589]		$\alpha_{10}=-6,51$ [589] $D_J=0,0002$ [589] $D_{JK}=0,0063$ [589] $q_{10}=3,62$ [589]			[589]	
CF_3CCD	$B_0=2696,07$ [589]		$D_J=0,0002$ [589] $D_{JK}=0,0062$ [589]				
$C_3^{12}HN^{14}$(HCCCN-циано-ацетилен)	$B_0=4549,07$ [578]			$N^{14}=-4,2$ [578]	3,6	[578]	
$HC^{13}C^{12}C^{12}N^{14}$	$B_0=4408,47$ [578]						
$HC^{12}C^{13}C^{12}N^{14}$	$B_0=4529,84$ [578]						
$HC^{12}C^{12}C^{13}N^{14}$	$B_0=4530,23$ [578]						
$DC^{12}C^{12}C^{12}N^{14}$	$B_0=4221,60$ [578]						
$DC^{13}C^{12}C^{12}N^{14}$	$B_0=4107,21$ [578]						
$DC^{12}C^{13}C^{12}N^{14}$	$B_0=4207\ 59$ [578]						
$DC^{12}C^{12}C^{13}N^{14}$	$B_0=4202,54$ [578]						
$HC^{12}C^{12}C^{12}N^{15}$	$B_0=4416,91$ [578]						
$DC^{12}C^{12}C^{12}N^{15}$	$B_0=4100,41$ [578]						

Химическая формула	Вращательные постоянные A B и C, *мгц*	Колебательные частоты, *см* $^{-1}$. Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия, *мгц* (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$C_3H_2O_3$ (углекислый винилен)	A_0=9346,79]1110] B_0=4188,46 [1110] C_0=2891,54 [1110]				μ_a=4,51 [1110] $\mu_b=\mu_c=0$	[1110]	
$C_3H_3Br^{79}$(H_3CCCBr, бромистый метилацетилен)	B_0=1561,11 [809]		D_{JK}=0,0114 [809]	B^{79}=647 [809]		[809]	
$C_3H_3Br^{81}$	B_0=1550,42 [809]		D_{JK}=0,0111 [809]	Br^{81}=539 [809]			
C_3H_3J (H_3CCCJ, йодистый метилацетилен)	B_0=1259,02 [809]		D_{fK}=0,0072 [809]	J^{127}=—2230 [809]		[809]	
C_3H_3N (винилцианид)	A_0=49076,2 [1134] B_0=4971,33 [1134] C_0=4514,05 [1134]			$e\frac{\partial^2 V}{\partial a^2}Q_N$= -3,0 [1134]	μ=3,89 [1134] μ_a=3,68 [1134] μ_b=1,25 [1134]	[1134]	
$C_3^{12}H_4$(CH_3CCH, метилацетилен)	B_0=8545,84 [574, 635]	ω_{10}=336 [574]	α_{10}=—23,92 [574] D_J=0,0031 [574, 635] D_{JK}=0,16 [574, 635] q_{10}=16,7 [574]		0,75 [890]	[574]	Молекулярный g-фактор параллельно оси=0,31 [870]; перпендикулярно оси=0 [870]
$C^{12}H_3C^{13}C^{12}H$	B_0=8542,28 [574]		D_{JK}=0,1 [584]				

$C^{13}H_3C^{12}C^{12}H$	B_0=8313,23 [574]		D_{JK}=0,1 [574]				
$C^{12}H_3C^{12}C^{13}H$	B_0=8290,24 [574]		D_{JK}=0,1 [574]				
$C^{12}H_3C^{12}C^{12}D$	B_0=7788,14 [574]		D_{JK}=0,1 [574]				
$C^{12}H_2DC^{12}C^{12}H$	B_0=8155,67 [1210a] C_0=8025,46 [1210a]		$D_J \approx 0,003$ [1210a] D_{JK}=0,13 [1210a]				
$C^{12}HD_2C^{12}C^{12}H$	B_0=7765,73 [1210a] C_0=7630,99 [1210a]		$D_J \approx 0,002$ [1210a] D_{JK}-0,13 [1210a]				
$C^{12}H_2DC^{12}C^{12}D$	B_0=7440,77 [1210a] C_0=7331,96 [1210a]		$D_J \approx 0,001$ [1210a] D_{JK}=0,12 [1210a]				
$C^{12}HD_2C^{12}C^{12}D$	B_0=7095,09 [1210a] C_0=6982,56 [1210a]		$D_J \approx 0,004$ [1210a] D_{JK}=0,11 [1210a]				
$C^{12}D_3C^{12}C^{12}H$	B_0=7355,75 [1210a]		$D_J \approx 0,002$ [1210a] D_{JK}=0,102 [1210a]				
$C^{12}D_8C^{12}C^{12}D$	B_0=6734,31 [574]		D_{JK}=0,09 [574]				

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, *см*$^{-1}$. Буква *d* указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия, *мгц*, (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$C_3H_5Cl^{35}$ (хлористый циклопропил)	$A_0=17695,1$ [873] $B_0=3905,4$ [873] $C_0=3622,4$ [873]			$e\frac{\partial^2 V}{\partial a^2} Q_{Cl^{35}}=$ $=-55,8$ ([873] и частное сообщение) $e\frac{\partial^2 V}{\partial b^2} Q_{Cl^{35}}=$ $=-24,4$ ([873] и частное сообщение)			
$C_3H_5Cl^{37}$	$A_0=17930$ [873] $B_0=3810,0$ [873] $C_0=3405,5$ [873]						
C_3H_6O[$(CH_3)_2CO$, ацетон]					2,8		Измерены частоты примерно 20 линий [369, 832]
$C_3^{12}H_6O_3$ (триоксан)	$B_0=5273,6$ [585]				2,08 [585]	[585]	
$C_2^{12}C^{13}H_6O_3$	$B_0=5225,0$ [585]						
$C_3H_9Cl^{35}Si$ [$(CH_3)_3SiCl$]	$B_0=2197,44$ [941, 942]					[941, 942]	
$C_3H_9Cl^{37}Si$	$B_0=2147,88$ [941, 942]						

$C_3H_9FSi[(CH_3)_3SiF]$	B_0=3411,0 [1049]				[1049]		
$C_3N_3P[P(CN)_3]$	B_0=2326 [770]					[770]	
C_4H_4 (виниацетилен)	A_0=4262×10 [769] B_0=4744,85 [769] C_0=4329,73 [769]						
C_4H_4O (фуран)	A_0=9447,04 [691] B_0=9246,76 [691] C_0=4670,84 [691]				0,661 [691]	[691]	
C_4H_5N (пиррол)						[834]	Измерены частоты и идентифицировано 16 линий [834]
$C_4H_9Br^{79}[(CH_3)_3CBr$, бромистый бутил]	B_0=2044 [580]				2,21	[580]	
$C_4H_9Br^{81}$	B_0=2028 [580]						
$C_4H_9Cl^{35}[(CH_3)_3CCl$, хлористый бутил]	B_0=3046 [580]				2,15	[580]	
$C_4H_9Cl^{37}$	B_0=2954 [580]						
$C_4H_9J[(CH_3)_3CJ$, йодистый бутил]	B_0=1762 [580]				2,13	[580]	
$C_4H_{10}O$ [$(C_2H_5)_2O$, диэтилэфир]							Измерены частоты 28 линий [773]
C_5H_4 ($CH_3C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$)	B_0=2035,73 [1053a]		$D_J \leqslant 0{,}0002$ [1053a] D_{JK}=0,020 [1053a]			[1053a]	

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, $см^{-1}$ Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия, *мгц*, (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
C_5H_5N (пиридин)	A_0=6039,13 [850, 998, 1025] B_0=5804,72 [850, 998, 1025] C_0=2959,25 [850 998, 1025]		D_J=—0,0036 [1090] D_K=0,0059 [1090] D_{JK}=—0,0019 [1090]		2,15 [1025]	[850, 998, 1025]	
C_5H_8O ($COCH_2CH_2CH_2CH_2$)	A_0=6618,9 [1030] B_0=3350,8 [1030] C_0=2409,9 [1030]						
C_6H_5Br (бромбензол)					1,6		Измерены частоты 3 линий [369]
C_6H_5Cl (хлорбензол)	A_0=5666,7 [1032]					[1032]	B_0=1576,9 C_0=1233,3 [1032]
C_6H_5F (фторбензол)	A_0=5686,1 [882] B_0=2571,0 [882] C_0=1767,6 [882]					[882]	
C_7H_5N (бензонитрил, фенилцианид)	A_0=5655,35 [1023, 1082] B_0=1546,88 [1033, 1082] C_0=1214,43 [1033, 1082]				4,14 [1082]	[1082]	
$C_8H_{13}Br^{79}$ [1-бромбицикло (2, 2, 2) октан]	B_0=725,9 [945]					[945]	

$C_8H_{13}Br^{81}$	B_0=718,6 [945]						
$C_8H_{13}Cl^{35}$ [1-хлорбицикло (2, 2, 2) октан]	B_0=1090 90 [945]					[945]	
$C_8H_{13}Cl^{37}$	B_0=1063 91 [945]						
$Cl^{35}Cs$ (CsCl)	B_e=2161,195 [648 817, 1057]	240 [851]	α=10,085 [648, 817, 1057]	$\lvert Cl^{35}\rvert$<3 [648] $\lvert Cs^{133}\rvert$<4 [648]	10 5 [648]	[648, 817 1057]	Вращательно-колебательная постоянная γ_e=0,0071 *мгц* [1057]
$Cl^{37}Cs$	B_e=2068 761 [817 1057]		α=9 46 [817 1057]				
$Cl^{35}F$ (FCl)	B_e=15483 69 [392]		α=130 67 [392] D_e=0 026 [392]	Cl^{35}=—145 99 [392]	0 88 [392]	[392]	Магнитная сверхтонкая структура=0,03 **I J** [392]
$Cl^{37}I$	B_e=15189 22 [392]		α=126 96 [392]	Cl^{37}=—114 92 [392]			Магнитная сверхтонкая структура=0 02 **I J** [392]
$Cl^{35}F_3$	A_0=13747,7 [968] B_0=4611 7 [968] C_0=3448 7 [968]			$e\frac{\partial^2 V}{\partial a^2} Q_{Cl^{35}}$= =—81 [968] $e\frac{\partial^2 V}{\partial b^2} Q_{Cl^{35}}$= =—64 [968]		[968]	
$Cl^{37}F_3$	A_0=13653,2 [968] B_0=4611,9 [968] C_0=3442 8 [968]			$e\frac{\partial^2 V}{\partial a^2} Q_{Cl^{37}}$= =—65 [968] $e\frac{\partial^2 V}{\partial b^2} Q_{Cl^{37}}$= =—51 [968]			

Химическая формула	Вращательные постоянные A B и C *мгц*	Колебательные частоты, $см^{-1}$ Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия *мгц* (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$Cl^{35}F_3Ge^{70}(GeF_3Cl)$	B_0=2168,52 [587]		D_J=0,0006 [587] $\lvert D_{JK}\rvert$<0,001 [587]			[587]	
$Cl^{37}F_3Ge^{70}$	B_0=2108,13 [587]						
$Cl^{35}F_3Ge^{72}$	B_0=2167,53 [587]						
$Cl^{37}F_3Ge^{72}$	B_0=2107,04 [587]						
$Cl^{35}F_3Ge^{74}$	B_0=2166,60 [587]						
$Cl^{37}F_3Ge^{74}$	B_0=2105,98 [587]						
$Cl^{35}F_3Si(SiF_3Cl)$	B_0=2477,7 [554, 684]		D_{Jk}=0,0018 [554, 684]	Cl^{35}=—43 [554, 684]		[684]	
$Cl^{37}F_3Si$	B_0=2413,0 [554 684]			Cl^{37}=—34 [554, 684]			
$Cl^{35}Ge^{70}H_3(GeH_3Cl)$	B_0=4401,71 [449]			Cl^{35}=—46 [449]	2,148]789]	[449, 789]	
$Cl^{35}Ge^{73}H_3$				Ge^{73}=—95 [449, 656]			
$Cl^{35}Ge^{74}H_3$	B_0=4233,91 [449]						

$Cl^{37}Ge^{74}H_3$	B_0=4177,90 [449]			Cl^{37}=—36 [449]			
$Cl^{37}Ge^{76}H_3$	B_0=4146 5 [449]						
$Cl^{35}H_3Si^{28}$ (SiH_3Cl)	B_0=6673 81 [337 449 789 848]			Cl^{35}= —40 0 [337, 848]	1,303 [449]	[337, 449, 789, 848]	
$Cl^{37}H_3Si^{28}$	B_0=6612 40 [337 449 789 848]			Cl^{37}= 30,8 [337]			
$Cl^{35}D_3Si^{28}$	B_0=5917 7 [848]			Cl^{35}=—39 4 [848]			
$Cl^{37}D_3Si^{28}$	B_0=5772 8 [848]						
$Cl^{35}D_3Si^{29}$	B_0=5850 6 [848]						
$Cl^{35}H_3Si^{30}$	B_0=6485 8 [449, 789, 848]						
$Cl^{35}D_3Si^{30}$	B_0=5787,0 [848]						
$Cl^{35}J$(JCl)	B_e=3422,300 [360, 352]	384,18	α=16,06 [352]	Cl^{35}=—82 [352] J^{127}=—2930,0 [352]	0 65 [352]	[352]	$\Delta\nu$=5,5 *мгц/мм рт ст* для J=3→4 [352]= =3,15 *мгц/мм рт ст* для J=0→1 [360]
$Cl^{37}J$	B_e=3277,365 [352]		α=15,05 [352]				
$Cl^{35}K^{39}$(KCl)	$Y_{01}[\approx B_e]$=3856,370 [816, 929]	305 [851]	α=23,680 [816, 929]	$\lvert Cl^{35}\rvert$<0,04 [929] K^{39}=—5,656 [929]	10,48 [929, 1123]	[929, 1123]	Постоянные квадрупольной связи и дипольные моменты в различных колебательных состояниях [929] Вращательно колебательная постоянная λ_e 0,050 [929]

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, $см^{-1}$. Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия, *мгц* (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$Cl^{37}K^{39}$	$Y_{01}[\approx B_e]=3746,583$ [929]		$\alpha=22,676$ [929]				Вращательно-колебательная постоянная $\gamma_e=0,047$ [929]
$Cl^{35}K^{41}$	$Y_{01}[\approx B_e]=3767,394$ [929]		$\alpha=22,865$ [929]	$K^{41}=-6,899$ [929]			Постоянная квадрупольной связи в возбужденном колебательном состоянии [929] Вращательно-колебательная постоянная $\gamma_e=0,048$ [929]
$Cl^{35}Na(NaCl)$	$Y_{01}[\approx B_e]=6536,86$ [817, 1057]	380	$\alpha=48,1$ [817]	$Na^{23}=-5,40$ [783]	8,5 [1123]	[817, 1057]	
$Cl^{35}NO(NOCl)$	$A_0=85290$ [675] $B_0=5738,3$ [675] $C_0=5376,4$ [675]			$e\frac{\partial^2 V}{\partial a^2}D_{Cl^{35}}=-30$ [675] $e\frac{\partial^2 V}{\partial b^2}Q_{Cl^{35}}=19,6$ [675]	1,83 [675] параллельно оси $a=1,28$ [675]	[464]	
$Cl^{37}NO$	$A_0=85560$ [675] $B_0=5600,7$ [675] $C_0=5259,2$ [675]			$e\frac{\partial^2 V}{\partial a^2}Q_{Cl^{37}}=23$ $e\frac{\partial^2 V}{\partial b^2}Q_{Cl^{37}}=14$			
$Cl^{35}Rb^{85}(RbCl)$	$B_e=2627,414$ [1128, 1057]	279 [851]	$\alpha=13,601$ [1128 1057]	$Cl^{35}=0,774$ [1128] $Rb^{85}=52,675$ [1128]		[1057, 1128]	$\gamma_e=0,021$ *мгц* [1057]. Магнитная сверхтонкая структура для $Rb^{85}=(0,3\pm0,3)$ **I** *Jмгц* [1057]

$Cl^{35}Rb^{87}$	B_e=2609,779 [1128]		α_e=13,464 [1128]	Rb^{87}=—25,485 [1128]			γ_e=0,021 *мгц* [1057]
$Cl^{35}Re^{85}O_3(ReO_3Cl)$	B_0=2094,23 [710]			Cl^{35}=—34 [908, 1063] Re^{185}=270 [908, 1063]		[710]	$\Delta\nu$=60 *мгц/мм рт ст* [710]
$Cl^{37}Re^{185}O_3$	B_0=2025,02 [710]						
$Cl^{35}Re^{187}O_3$	B_0=2093,59 [710]			Re^{187}=253 [908, 1063]			
$Cl^{37}Re^{187}O_3$	B_0=2024,36 [710]						
$Cl^{35}Tl^{203}(TlCl)$	B_0=2743,94 [596, 1146]	287,47	α_e=11,96 [1146]	Cl^{35}=—15,795 [596]	4,444 [596]	[596]	Магнитная сверхтонкая структура для **Tl**= =0,073 **I J** для Cl^{35}= =0,0012 **I J** [596]
$Cl^{35}Tl^{203}$	B_e=2617,5 [1146]			Cl^{37}=—12,446 [596]			
$Cl^{35}_3 Ge^{70}H(GeCl_3H)$	B_0=2172,75 [981]		$\lvert D_J\rvert$<0,002 [981] $\lvert D_{JK}\rvert$<0,004 [981]			[981]	Спектры для возбужденных колебательных состояний [981]
$Cl^{35}_3Ge^{72}H$	B_0=2169,26 [981]						
$Cl^{35}_3Ge^{74}H$	B_0=2165,84 [981]						
$Cl^{37}_3Ge^{70}H$	B_0=2063,74 [981]						
$Cl^{37}_3Ge^{72}H$	B_0=2060,43 [981]						

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, $см^{-1}$. Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия, *мгц* (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$Cl_3^{37}Ge^{74}H$	B_0=2057,20 [981]						
$Cl_3^{35}SiH(SiCl_3H)$	B_0=2472,49 [941]					[793, 941]	
$Cl_3^{37}SiH$	B_0=2346,07 [941]						
$Cl_3^{35}OP(POCl_3)$	B_0=2015,20 [837]					[837]	
$Cl_3^{37}OP$	B_0=1932,38 [837]					[837]	
$Cl_3^{35}P(PCl_3)$	B_0=2617,1 [509]	ω_1=510 ω_2=257 ω_3=480d ω_4=190l	α_2=1,9 [509] α_4=−1,9 [509]		0,80	[509]	Измерены частоты линий для $PCl_2^{35}Cl^{37}$ и $PCl^{37}Cl_2^{35}$ [509]
$Cl_3^{37}P$	B_0=2487,5 [509]						
$Cl_3^{35}PS^{32}(PSCl_3)$	B_0=1402,65 [837]					[837]	
$Cl_3^{37}PS^{32}$	B_0=1355,72 [837]						
$Cl_3^{35}PS^{34}$	B_0=1370,13 [837]						

$Cl_3^{35}Sb^{121}(SbCl_3)$	B_0=1753,9 [637]	ω_1=360 ω_2=165 ω_3=320d ω_4=134d			3,93	[637, 1069]	Отношение постоянных квадрупольной связи [637]
$Cl_3^{35}Sb^{123}$	B_0=1750,7 [637]						
CsF	B_e=5527,27 [1057]	385 [851]	α=33,13 [1057]		7,874 [177, 450, 1057]	[1057]	γ_e=0,009 [1057]
CsJ	B_e=708,36 [1057]	120 [851]	α=2,044 [1057]		12,1 [1057]	[1057]	γ_e=0,0015 *мгц* [1057]
$FH_3Si^{28}(SiH_3F)$	B_0=14327,9 [551]				1,268 [551]	[551, 989]	
FD_3Si^{28}	B_0=12253,114 [847, 989]					[989]	
FH_3Si^{29}	B_0=14196,7 [551]						
FD_3Si^{29}	B_0=12175,580 [847, 989]						
FH_3Si^{30}	B_0=14072,6 [551]						
FD_3Si^{30}	B_0=12101,949 [847, 989]						
FLi^7(LiF)				Li^7=0,408 [783]			Магнитная сверхтонкая структура для F=0,037 **I** . **J** *мгц* [819] Измерено ρ^2/B_0 [819]

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, $см^{-1}$ Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия, *мгц* (α, D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$FMnO_3(MnO_3F)$	$B_0=4129,11$ [759]	$\omega_3\sim400$ [1063] $\omega_4\sim600d$ [1063] $\omega_5\sim470d$ [1063] $\omega_6\sim350d$ [1063]	$\alpha_3=7,77$ [759, 1063] $\alpha_4=14,38$, $q_{l4}=5,90$ $\alpha_5=-12,80$; $q_{l5}=16,20$ $\alpha_6=5,87$, $q_{l6}=9,81$ [759 1063]	$Mn^{55}=16,8$ [759] $Mn^{55}=16,1$ [1063]	1,5 [1063]	[1063]	Вращательные постоянные для $FMn(O^{16})_2O^{18}$ [1063]
$FNO(NOF)$	$A_0=95191,7$ [651] $B_0=11843,9$ [651] $C_0=10508,5$ [651]	$\omega_1=1844,03$ [651] $\omega_3=765,85$ [651]			1,81 [651] μ параллельно оси $a=1$ 70 μ параллельно оси $b=0,62$ [651]	[651]	
$FReO_3$	$B_0=3566,75$ [1085]		$\alpha_3=12,5$ [1085] $\alpha_5=-10,5$, $q_5=16,35$ [1085] $\alpha_6=2,64$ [1085] $q_6=4,82$ [1085]	$Re=-53$ [1085]			Два изотопа Re не были разрешены
F_2OS (фтористый тионил)	$A_0=8614,75$ [888] $B_0=8356,98$ [888] $C_0=4923,55$ [888]				1,618 [888]	[1036]	

$F_2O^{18}S$	A_0=8582,33 [1036] B_0=7843,37 [1036] C_0=4777,90 [1036]						
$F_2S^{32}O_2$ (фтористый сульфурил)	A_0=5139,77 [738] B_0=5077,81 [738] C_0=5057,22 [738]				0,228 [738]	[738]	
$F_2S^{34}O_2$	A_0=5139,77 [738] B_0=5073,00 [738] C_0=5052,51 [738]						
$F_3HSi^{28}(SiF_3H)$	B_0=7207,98 [554, 684]		D_J=0,005 [1053]		1,26 [1053]	[684, 1053]	
F_3HSi^{29}	B_0=7195,66 [684]						
F_3HSi^{30}	B_0=7183,70 [684]						
F_3DSi^{28}	B_0=6890,08 [1053]		D_J=0,004 [1053]				
F_3DSi^{29}	B_0=6880,15 [1053]						
F_3DSi^{30}	B_0=6870,53 [1053]						
$F_3N^{14}(NF_3)$	B_0=10680 96 [556]		D_{JK}=−0,025 [556]	χ^{14}=−7,07 [556]	0,234 [770, 890, 1069]	[556]	
F_3N^{15}	B_0=10629,35 [556]						
$F_3O^{16}P(POF_3)$	B_0=4594,25 [547, 837, 752]		$D_J\approx0,001$ [837] $\lvert D_{JK}\rvert<0,002$ [837]		1,77 [547, 752, 890]	[837, 752]	

Химическая формула	Вращательные постоянные $1\ B\ и\ C$, *мгц*	Колебательные частоты, *см*$^{-1}$ Буква *d* указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия *мгц* (σ D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
$F_3O^{18}P$	B_0=4395,27 [837, 752]						
$F_3P(PF_3)$	B_0=7819,90 [393, 770]	ω_1=890 ω_2=531 ω_3=840*d* ω_4=486*d*	α_1=38 [770] α_2=10,8 [770] α_3=—13,8 [770] α_4=—3,5 [770] q_4=33,8 [770]		1,025 [557, 890]	[393, 770]	$\Delta\nu$=16 *мгц/мм рт ст* [393]
$F_3PS^{32}(PSF_3)$	B_0=2657,63 [837, 752]		$D_J\approx$0,0003 [837] D_{JK}=0,0018 [837]		0,633 [752]	[837, 752]	
F_3PS^{33}	B_0=2614,73 [837, 752]						
F_3PS^{34}	B_0=2579,77 [837, 752]						
$H^2Br^{79}(DBr)$	B_0=127358,2 [1044]		α_e=1257 [912] D_e=2 8 [912]	Br^{79}=533 [1044]	0,79	[1044]	
DBr^{81}	B_0=127280,0 [1044]		α_e=1258 [912] D_e=2,8 [912]	Br^{81}=455 [1044]			Постоянные для HBr известны из инфракрасных измерений [500]
$H^2J(DJ)$	B_0=97537,2 [919, 866]			J^{127}=—1823 [919,866]	0,38		Молекулярные постоянные HJ известны из инфракрасных измерений [500] Магнитная сверхтонкая структура для I=0,14 **I·J** *мгц* [866]

HN_3^{14}	A_0=609850 [455, 676] B_0+C_0=23815,7 [455, 676]			N^{14} (крайний атом)= =−4,67 [805]	0,847 [455]	[455]	
DN_3^{14}	B_0+C_0=22316,1 [445]						
$HN^{14}N^{14}N^{15}$	B_0+C_0=23048,2 [455]						
$HN^{15}N^{14}N^{14}$	B_0+C_0=23096,7 [455]						
$HN^{14}N^{15}N^{14}$	B_0+C_0=23814 [455]						
HO(OH)	B_e=5658 10^2 [500]	3735,21	α=214 10^2 [500]				Тонкая структура [500] Постоянная Λ-удвоения и сверхтонкая структура [962]
DO	B_e=3004 10^2 [500]	2720,9	α=885 10 [500]				Постоянная Λ-удвоения и сверхгонкая структура [1027]
H_2O	A_0=8332 10^2 [130] B_0=4347 10^2 [130] C_0=2985 10^2 [130]	ω_1=3693,8 ω_2=1614,5 ω_3=3801,7			1,94 [297]	[145]	$\Delta\nu$=14 *мгц/мм рт ст* [192] g_{aa}=0,585, g_{bb}= =0,742 и g_c =0,666 [632, 807]
HDO	A_0=7039,6 10^2 [1101] B_0=2736,0 10^2 [1101] C_0=1918,6 10^2 [1101]	ω_1=2719 ω_2=1402 ω_3=3363	D_J=12 [953] D_{JK}=36,8 [953] D_K=287 [953]		1,84 [441]	[441]	$\Delta\nu$=15 *мгц/мм рт ст* [192, 441] Центробежное возмущение [953]

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты, $см^{-1}$ Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия, *мгц* (α, D или q_t)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ *мгц*	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
D_2O	A_0=46149 10 [855] B_0=21774 10 [855] C_0=14546 10 [855]	ω_1=2666 ω_2=1178,3 ω_3=2787,2			1,87 [345, 717]		
H_2O_2	B_0=26180 [1088]				2,26 [1088]	[1088]	Высота потенциального барьера=113 $см^{-1}$ [1088]
HDO_2							Наблюдалась серия переходов с $\Delta J=0$ [1087]
H_2S^{32}	A_0=316304 [867] B_0=276512 [867] C_0=147536 [867]	ω_1=2610,8 ω_2=1290 ω_3=2684			1,02 [626]	[867]	g_J=0,24 [867]
H_2S^{33}	A_0=315735 [867] B_0=276512 [867] C_0=147412 [867]			$e\frac{\partial^2 V}{\partial a^2}Q_a$=—32 [867] $e\frac{\partial^2 V}{\partial b^2}Q_a$=—8 [867]			
H_2S^{34}	A_0=315201 [867] B_0=276512 [867] C_0=147296 [867]						
HDS^{32}	A_0=290257 [626] B_0=145218 [626] C_0=94134 [626]	ω_1=1924 ω_2=1090 ω_3=2684	D_{JK}=27,38 [626] D_K=—4,917 [626]		1,02 [626]	[626, 1009]	Центробежное возмущение [626]

HDS^{33}			
HDS^{34}			
$H_3N^{14}(NH_3)$	$A_0=189\ 10^3$ [145] $B_0=298\ 10^3$ [145]	$\omega_1=3335$ $\omega_2=950$ $\omega_3=3414d$ $\omega_4=1627\ 5d$	
H_3N^{15}			
H_2DN^{14}	$\frac{1}{2}(A_0-C_0)=74350$ [705] $\frac{2B_0-A_0-C_0}{A_0-C_0}=$ $=-0,315$ [705]		

	$e\frac{\partial^2 V}{\partial a^2} Q_s =$ $=-31,0$ [1009] $e\frac{\partial^2 V}{\partial b^2} Q_s =$ $=-10,0$ [1009]			
				Измерены частоты 4 линий [626]
	$N^{14}=-4,084$ [339, 705 1047]	1,468 [191, 597]	[145]	Формулы для инверсионных частот стр 283 Магнитная сверхтонкая структура для $N^{14}=\{6,1+[0,4K^2/J(J+1)]\}$ I Jкгц[1047], для H см стр. 206 Изменение eqQ при вращении [1047] $\Delta\nu=$ $=28$ *мгц/мм рт ст* [191, 198], $\Delta\nu$ при высоких давлениях стр 332 Изменение $\Delta\nu$ с температурой [1012 1076], g-фактор стр 268
				Инверсионные частоты
			[705]	Вращательно-инверсионный спектр [705]

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C, *мгц*	Колебательные частоты $см^{-1}$ Буква a указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия *мгц*, (α D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия eqQ, *мгц*	Дипольный момент 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
HD_2N^{14}	$\frac{1}{2}(A_0-C_0)=55200$ [705] $\frac{2B_0-A_0-C_0}{A_0-C_0}=-0,1385$ [705]					[705]	Вращательно инверсионный спектр [705]
D_3N^{14}	$A_0=946\ 10^2$ [145] $B_0=154\ 10^3$ [145]						Инверсионные частоты
$H_3P(PH_3)$	$B_0=133478,3$ [1016]		$D_J=3,15$ [1016]			[1016]	
H_2DP	$\frac{1}{2}(A_0-C_0)=23292,6$ $\frac{2B_0-A_0-C_0}{A_0-C_0}=-0,74135$ [967]	$\omega_1=1700$ [833] $\omega_2=892$ [833] $\omega_4=1097$ [833]			0,579 [647, 967]	[647, 799, 967]	
HD_2P	$\frac{B_0-C_0}{2}=8533,81$ [967] $\frac{2A_0-B_0-C_0}{C_0-B_0}=-2,40671$ [967]	$\omega_3=2320$ [833] $\omega_4=906$ [833]			0,565 [967]	[647, 799, 967]	
D_3P	$B_e=69470,41$ [1016]		$D_J=0,71$ [1016]				
H_2DSb^{121}				$Sb^{121}=455$ [647]	0,116 [647]	[647]	

H_2DSb^{123}				$Sb^{123}=575$ [647]			
JK^{39}(KJ)	$B_e=1825,01$ [1057]	200 [851]	$\alpha=8,034$ [1057] $D=0,0010$ [1057]	$J^{127}=-60$ [1057]	11,05 [1057]	[1057]	$\gamma_e=0,0122$ *мегц* [1057]
JK^{41}	$B_e=1756,90$ [1057]						
JLi^7(LiJ)	$Y_{01}(\approx B_e)=13286,39$ [1057]	450	$\alpha=122,6$ [1057]	$J^{127}=-198,2$ [1057]	6,25 [1057]	[1057]	$\gamma_e=0,455$ [1057]
JLi^6	$Y_{01}(\approx B_e)=15381,45$ [1057]		$\alpha=152,6$ [1057]				
JNa(NaJ)	$B_e=3531,76$ [1057]	286	$\alpha=19,44$ [1057]	$J^{127}=-259,9$ [1057]		[1057]	$\gamma_e=0,047$ [1057]
JRb^{85}(RbJ)	$B_e=984,31$ [1057]	147 [1057]	$\alpha=3,281$ [1057] $D=0,00023$ [1057]			[1057]	$\gamma_e=0,0030$ [1057]
JRb^{87}	$B_e=970,76$ [1057]		$\alpha=3,214$ [1057]				
NO	$B_e=51084,5$ [866 1038]	1904	$\alpha_e=534$ [866, 1038]	$N^{14}=-1,9$ [463, 866, 1005, 1091]	0,16		Λ-удвоение [718, 866, 1038]. Магнитная сверхтонкая структура для N^{14} [463, 1005, 866, 1038]
NO_2					0,29		Переход $J=6_{-6}\leftrightarrow 5_{-4}$ [657, 526]; не совсем ясная сверхтонкая структура [363, 657]

Химическая формула	Вращательные постоянные A, B и C *мгц*	Колебательные частоты $см^{-1}$ Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия *мгц* (σ D или q_l)	Постоянная квадрупольного взаимодействия $eQ\partial^2$, *мгц*	Дипольный момент 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания
NO_2F (фтористый нитрил)	$A_0=13203$ [813] $B_0=11447$ [813] $C_0=6120$ [813]			$e\frac{\partial^2 V}{\partial a^2} Q_{N^{14}}=0,7$ [813] $e\frac{\partial^2 V}{\partial b^2} Q_{N^{14}}=1,5$ [813]	0,17 [813]	[813]	
$N_2^{14}O^{16}$	$B_0=12561,66$ [203, 383, 630]	$\omega_1=1285,0$ $\omega_2=888d$ $\omega_3=2223,5$	$\alpha_1=52$ [1026] $\alpha_2=-13$ [1026] $\alpha_3=104$ [1026] $D_J=0,0057$ [635, 821] $q_l=26$ [1026]	N^{14} (крайний атом)$=-0,8$ [383, 821] N^{14} (центральный атом)$=-0,3$ [203]	0,166 [383, 557]	[203, 383, 1026]	$\Delta\nu=4,2$ *мгц/мм рт ст* [383] $\lvert g_J\rvert=0,086$ [632]
$N^{15}N^{14}O^{16}$	$B_0=12137,30$ [203, 383]		$\alpha_1=46$ [1026] $\alpha_2=-11$ [1026] $\alpha_3=101$ [1026]				
$N^{14}N^{15}O^{16}$	$B_0=12560,78$ [383]						
$N^{15}N^{15}O^{16}$	$B_0=12137,39$ [383]						
$N^{14}N^{14}O^{18}$	$B_0=11859,11$ [773]						
$N^{14}N^{15}O^{18}$	$B_0=11855,82$ [773]						

$N^{15}N^{14}O^{18}$	$B_0=11449\ 66$ [773]		
$N^{15}N^{15}O^{18}$	$B_0=11448\ 04$ [773]		
O_2^{16}	$B_0=43102$ [713 1092]	1580 96	
$O^{16}O^{17}$			
$O^{16}O^{18}$			
$O^{18}O^{18}$			
$O_2S^{32}(SO_2)$	$A_0=60778,79$ [207, 601 690 1070] $B_0=10318\ 10$ [207, 601, 690 1070] $C_0=8799\ 96$ [207, 601, 690, 1070]	$\omega_1=1151\ 2$ $\omega_2=519$ $\omega_3=1361$	
O_2S^{33}			
O_3	$A_0=106530\ 0$ [974] $B_0=13349,1$ [974] $C_0=11834,3$ [974]	$\omega_1=1043\ 4$ $\omega_2=710$ $\omega_3=1740$	

			[936]	Наблюдались частоты триплета типа ρ [156 469 715], $\Delta\nu = 1{,}9$ *мгц/мм рт ст* [713 996, 1056], температурная зависимость $\Delta\nu$ [1056] Эффект Зеемана [1056, 1125]
				Магнитная сверхтонкая структура для O^{17} $= -101\ I\ S + 140\ I\ S$ [935]
				Линии сравниваются с теорией [935]
				Линии и чередование интенсивностей [658]
		1,59 [601]	[207, 601, 690, 1070]	Центробежное возмущение [690, 1070] $\lvert g_J \rvert = 0{,}084$ [632]
	$e\frac{\partial^2 V}{\partial a^2} = -1{,}7$ [1009] $e\frac{\partial^2 V}{\partial b^2} = 25{,}71$ [1009]			
		0,53 [756 974]	[7, 6, 974]	Эффективный молекулярный g фактор для вращательных состояний 1_{11} и 2_{02} [974]

Данные, полученные в течение 1955—1957 гг. *

(Составлено редакторами перевода)

Химическая формула	Вращательные постоянные A_0, B_0, C_0, *мгц*	Колебательные частоты, *см*$^{-1}$ Буква *d* указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия	Постоянная квадрупольного взаимодействия	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания (буквой *V* обозначена высота потенциального барьера)
$As^{75}H_3$	$B_0 = 112468{,}46$ [1143]			$-160{,}1$ [1143]			
$As^{75}D_3$	$B_0 = 57477{,}15$ [1143]			$-165{,}9$ [1143]			
$BiCl_3$	$B_0 = 1497$ [1306]						
$Br^{79}F_3$	$A_0 = 10841{,}25$ [1321] $B_0 = 4077{,}57$ [1321] $C_0 = 2958{,}59$ [1321]					[1321]	
$Br^{81}F_3$	$A_0 = 10806{,}99$ [1321] $B_0 = 4077{,}21$ [1321] $C_0 = 2956{,}01$ [1321]						
$Br^{79}NO$	$A_0 = 83340{,}0$ [1280] $B_0 = 3747{,}24$ [1280] $C_0 = 3586{,}00$ [1280]			$\chi_{aa} = 388{,}3$ [1280] $\chi_{bb} = -239{,}5$ [1280] $\chi_{cc} = -148{,}8$ [1280]			
$Br^{81}NO$	$A_0 = 83340{,}0$ [1280]			$\chi_{aa} = 325{,}5$ [1280]			

	$B_0 = 3722{,}49$ [1280] $C_0 = 3563\ 34$ [1280]			$\chi_{bb} = -200{,}2$ [1280] $\chi_a = -125{,}3$ [1280]			
$CBi^{79}N$				685,6 [1336]			
$CBi^{81}N$				572,8 [1336]			
$CHCl_3^{35}$	$B_0 = 3302{,}41$ [1282]		$D_J = 4{,}12\ 10^{-3}$ [1282] $D_{JK} = 55\ 10^{-3}$ [1282]	$\chi_{aa} = -82{,}35$ [1282]		[1282]	
$CHCl_2^{35}Cl^{37}$	$A_0 = 3302{,}20$ [1282] $B_0 = 3187{,}19$ [1282] $C_0 = 1682\ 67$ [1282]			$\chi_{aa} = -80{,}32$ [1282]			
CH_2O	$B_0 + C_0 = 72838{,}44$ [1231] $B_0 - C_0(\delta + 0{,}5\delta^2) = 94{,}90$ [1231]		$D_J = 0{,}0826$ [1231] $D_{JK} = 1{,}311$ [1231]				
$C^{13}H_2O^{16}$ $C^{12}H_2O^{18}$							Наблюдался ряд линий [1239, 1258]

* Данные, опубликованные в советской литературе, включают также и 1958 г.—*Прим. ред.*

Химическая формула	Вращательные постоянные A_0, B_0, C_0, *мгц*	Колебательные частоты, $см^{-1}$ Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия	Постоянная квадрупольного взаимодействия	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания (буквой V обозначена высота потенциального барьера)
CH_2O_2 [HCOOH]	$A_0 = 76809$ [1315] $B_0 = 12055{,}1$ [1315] $B_0 = 12054{,}8$ [1281] $C_0 = 10416{,}0$ [1315] $C_0 = 10416{,}1$ [1281]		$D_J = 0{,}0116$ [1232] $D_{JK} = -0{,}089$ [1232]			[1176]	$V = 667\ см^{-1}$ [1315]
$CHDO_2$ [HCOOD]	$A_0 = 64500$ [1315] $B_0 = 11762{,}5$ [1315] $C_0 = 9970{,}1$ [1315]						
$CHDO_2$ [DCOOH]	$A_0 = 63000$ [1315] $B_0 = 12055{,}6$ [1315] $C_0 = 9955{,}8$ [1315]						
CD_2O_2 [DCOOD]	$A_0 = 48000$ [1315] $B_0 = 11759{,}9$ [1315] $C_0 = 9534{,}2$ [1315]						
$C^{13}H_2O_2$ [HCOOH]	$B_0 = 12053{,}7$ [1315] $C_0 = 10378{,}9$ [1315]						
CH_3BF_2	$A_0 = 10586{,}73$ [1329] $B_0 = 8329{,}01$ [1329] $C_0 = 4650{,}52$ [1329]				1,67 [1329]	[1329]	$V = 4{,}82\ см^{-1}$ [1329]

$CH_3GeCl_3^{35}$	$B_0 = 1599,3$ [1374]		
$CH_3Ge^{74}Cl_2^{35}Cl^{37}$	$A_0 = 1585 \pm 2$ [1374] $B_0 = 1567 \pm 2$ [1374] $C_0 = 1192 \pm 25$ [1374]		
$CH_3GeCl^{35}Cl_2^{37}$			
$C^{12}H_3I$	$B_0 = 25538\ 5$ [1218]		
$C^{13}H_3I$	$B_0 = 24864\ 9$ [1218]		
$C^{12}D_3I$	$B_0 = 20451,89$ [1218]		
CH_3SiF_3	$B_0 = 3715,66$ [1356]		
CD_3SiF_3	$B_0 = 3314,56$ [1356]		
$C^{13}D_3SiF_3$	$B_0 = 3245,84$ [1356]		
CH_2DSiF_3	$A = 4007 \pm 15$ [1356] $B = 3574\ 15$ [1356] $C = 3556,00$ [1356]		

			Измерения										
	[1373, 1374]			[1218]									

Химическая формула	Вращательные постоянные A_0, B_0 C_0 *мгц*	Колебательные частоты *см* $^{-1}$ Буква *d* указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия	Постоянная квадрупольного взаимодействия	Дипольный момент 10^{18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания (буквой *V* обозначена высота потенциального барьера)
CHD_2SiF_3	$A_0 = 4011 \pm 10$ [1356] $B_0 = 3448{,}23$ [1356] $C_0 = 3418{,}60$ [1356]						
CH_3J							Измерена сверхтонкая структура [1335, 1368]
CH_3NO	$A_0 = 72717{,}0$ [1173] $B_0 = 11373{,}5$ [1173] $C_0 = 9834{,}0$ [1173]					[1173]	
CHD_2NO	$A_0 = 59404{,}0$ [1332] $B_0 = 10197$ [1332] $C_0 = 8710{,}6$ [1332]				3,71 [1332]	[1332]	
CH_2DNO (цис)	$A_0 = 61500{,}0$ [1332] $B_0 = 11009{,}6$ [1332] $C_0 = 9334{,}5$ [1332]					[1332]	
CH_3DNO (транс)	$A_0 = 71604{,}0$ [1332] $B_0 = 10473{,}3$ [1332] $C_0 = 9132{,}6$ [1332]						
CH_3NO_2	$B_0 = 10542{,}7$ [1277]				3,46 [1277]		$V_6 = 2{,}1$ *см*$^{-1}$

	$C_0 = 5876,7$ [1277]		
CD_3NO_2	$B_0 = 8697,1$ [1277] $C_0 = 5254,3$ [1277]		
CH_4O	$B_0 = 24627,9$ [1212]		[1259]
[CH_3OH]	$C_0 = 23759,5$ [1212]		
$C^{13}H_3O^{16}H$	$B_0 = 26016,8$ [1212] $C_0 = 23190,4$ [1212]		
$C^{12}H_3O^{18}H$	$B_0 = 23588,8$ [1212] $C_0 = 22782,6$ [1212]		
$C^{12}H_3O^{16}D$	$B_0 = 23393,8$ [1212] $C_0 = 21967,1$ [1212]		
$C^{13}H_3O^{16}D$	$B_0 = 22793,2$ [1212] $C_0 = 21436,6$ [1212]		
$C^{12}D_3O^{16}H$	$B_0 = 19821,6$ [1212] $C_0 = 19254,7$ [1212]		
$C^{12}D_3O^{16}D$	$B_0 = 18866,8$ [1212] $C_0 = 17927,7$ [1212]		

				[1277] $V_{12} < 0{,}017$ $см^{-1}$ [1277]
				$V_6 = 1{,}82$ $см^{-1}$
			[1212]	$V = 388$ $см^{-1}$ [1204]
			[1212]	$V = 371 \pm 5$ $см^{-1}$ [1259]

Химическая формула	Вращательные постоянные A_0, B_0, C_0, *мгц*	Колебательные частоты, $см^{-1}$. Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия	Постоянная квадрупольного взаимодействия	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания (буквой V обозначена высота потенциального барьера)
CH_4S [CH_3SH]	$A_0 = 170303$ [1168] $B_0 = 12907{,}36$ [1168] $C_0 = 12384{,}04$ [1168]					[1312]	$V = 280 \pm 50$ $см^{-1}$ [1171] $V = 440 \pm 10$ $см^{-1}$ [1312] $V = 247$ $см^{-1}$ [1168]
$C^{13}H_3SH$	$A_0 = 170296$ [1168] $B_0 = 12433{,}73$ [1168] $C_0 = 11947{,}34$ [1168]						В работе [1202] даны неверные значения вращательных постоянных
CH_3SD	$A_0 = 91026$ [1168] $B_0 = 12659{,}24$ [1168] $C_0 = 11727{,}55$ [1168]						
CD_3SH	$A_0 = 120849$ [1168] $B_0 = 10541{,}58$ [1168] $C_0 = 10189{,}68$ [1168]						
$CH_3S^{33}H$	$A_0 = 170155$ [1168] $B_0 = 12797{,}80$ [1168] $C_0 = 12282{,}55$ [1168]						
$CH_3S^{34}H$	$A_0 = 170016$ [1168]						

	$I_0=12694,62$ [1168] $C_0=12186,94$ [1168]						
CH_3N $[CH_3NH_2]$	$A_0=37085$ [1244] $B_0=33662$ [1244] C_0-8136 [1244]		$\alpha=11,344$ [1244]			[1244]	$V=691,1$ *см*$^{-1}$ [1244] Постоянная инверсионного удвоения 28604 *мгц* ($n=0$) 29358 *мгц* ($n=1$) [1186, 1331]
CD_3NH_2				$\chi_{aa}=2,35$ *мгц* $\chi_{bb}=2,12$ *мгц* $\chi_{cc}=-4,47$ *мгц* [1319]	$1,326\pm\pm0,015$ [1319]		$V=684,7\pm\pm2$ *см*$^{-1}$ [1319, 1311]
$CH_3Ge^{70}H_3$	$B_0=8710,35+0,05$ [1370]				$0,67\pm2\%$	[1370]	$V=580$ *см*$^{-1}$ [1370]
$CH_3Ge^{72}H_3$	$B_0=8679,22\pm0,05$ [1370]			$eqQ<0,5$ *мгц*			
$CH_3Ge^{73}H_3$	$B_0=8664,44\pm0,5$ [1370]						
$CH_3Ge^{74}H_3$	$B_0=8649,50\pm0,5$ [1370]						
$CH_3Ge^{76}H_3$	$B_0=8622,20\pm0,5$ [1370]						

Химическая формула	Вращательные постоянные A_0, B_0, C_0, *мгги*	Колебательные частоты, $см^{-1}$. Буква *d* указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия	Постоянная квадрупольного взаимодействия	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания (буквой *V* обозначена высота потенциального барьера)
$C^{13}H_3Ge^{70}H_3$	$B_0 = 8337,20$ [1370]						
$C^{13}H_3Ge^{72}H_3$	$B_0 = 8305,22$ [1370]						
$C^{13}H_3Ge^{74}H_3$	$B_0 = 8275,15$ [1370]						
CH_3SiH_3						[1334]	$V_3 = 595$ $см^{-1}$ [1334] $V_6 = 0-52$ $см^{-1}$ [1334]
CH_3SiH_2D	$B_0 = 10671,21$ [1334] $C_0 = 10270,68$ [1334]						
CH_3SiHD_2	$B_0 = 10229,72$ [1334] $C_0 = 9822,25$ [1334]						
CH_2DSiH_3	$B_0 = 10346,48$ [1334] $C_0 = 10148,29$ [1334]						
CH_2DSiD_3	$B_0 = 9100,18$ [1334] $C_0 = 8948,85$ [1334]						
CD_3SiH_2D	$B_0 = 8874,74$ [1334] $C_0 = 8597,77$ [1334]						

CD_3SiHD_2	$B_0 = 8533,77$ [1334] $C_0 = 8250,06$ [1334]		
CH_2DSiH_2D-*s*	$B_0 = 10035,66$ [1334] $C_0 = 9523,42$ [1334]		
CH_2DSiH_2D-*as*	$B_0 = 9962,01$ [1334] $C_0 = 9645,77$ [1334]		
CH_2DSiHD_2-*s*	$B_0 = 9494,63$ [1334] $C_0 = 9315,03$ [1334]		
CH_2DSiHD_2-*as*	$B_0 = 9615,96$ [1334] $C_0 = 9153,46$ [1334]		
CD_3SiH_3	$B_0 = 9119,98$ [1334]		
CD_3SiD_3	$B_0 = 8079,03$ [1334]		
$CD_3Si^{29}H_3$	$B_0 = 9040,82$ [1334]		
$CD_3Si^{29}D_3$	$B_0 = 8028,81$ [1334]		
$CD_3Si^{30}D_3$	$B_0 = 7981,12$ [1334]		
$C^{13}H_3SiH_3$	$B_0 = 10606,52$ [1334]		
$C^{13}D_3SiD_3$	$B_0 = 7889,68$ [1334]		

Химическая формула	Вращательные постоянные A_0 B_0 C_0, см$^{-1}$	Колебательные частоты см$^{-1}$ Буква l указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия	Постоянная квадрупольного взаимодействия	Дипольный момент 10^{18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания (буквой V обозначена высота потенциального барьера)
CO^{17}				4 43 [1344]		[1344]	Магнитный момент O^{17} —0 2623 ядерного магнетона [1344]
CO_2					0 7124 ± ± 0 0002 [1327]		
$COSe^{78}$	$B_0 = 4081\ 926$ [1136]						
$C^{12}S^{32}$	$B = 2\,184\ 352$ [1184]		$\alpha = 177\ 044$	946 0 [1136]		[1136]	
$C^{13}S^{32}$	$B_e = 24381\ 011$ [1184]			12 835 [1184]	1 97 [1184]		
$C^{12}S^{34}$	$B_e = 24190\ 108$ [1184]						
$C^{13}S^{32}$	B 23205 210 [1184]						
C_2Cl_3N	$B_0 = 1657\ 8$ [1285]					[1285]	
$CF_3C^{13}N$	$B_0 = 2921\ 86$ [13 6]						

$C^{13}F_3CN$	$B_0 = 9944,24$ [1356]		
$C_2H_2Cl_2$	$A_0 = 7466,8$ [1347] $B_0 = 3411,3$ [1347] $C_0 = 2339,0$ [1347]		
$C_2H_2Cl^{35}Cl^{37}$	$A_0 = 7423,8$ [1347] $B_0 = 3319,2$ [1347] $C_0 = 2291,4$ [1347]		
$C_2H_3Cl_3$	$B_0 = 2373,5$ [1285]		
CH_3CF_3	$B_0 = 5185,14$ [1356]		
$C^{13}H_3CF_3$	$B_0 = 5060,12$ [1356]		
CH_2DCF_3	$A_0 = 5466 \pm 5$ [1356] $B_0 = 4976,41$ [1356] $C_0 = 4947,46$ [1356]		
CHD_2CF_3	$A_0 = 5390 \pm 10$ [1356] $B_0 = 4804,78$ [1356] $C_0 = 4743,28$ [1356]		
CD_3CF_3	$B_0 = 4605,87$ [1356]		

									—78,7 [1347]	

Химическая формула	Вращательные постоянные A_0, B_0, C_0, *мгц*	Колебательные частоты, *см*$^{-1}$ Буква *d* указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия	Постоянная квадрупольного взаимодействия	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания (буквой *V* обозначена высота потенциального барьера)
C_2H_4ClF $[CH_2F-CH_2Cl]$	$A_0=13606,45$ [1367] $B_0=3289,9$ [1367] $C_0=2876,75$ [1367]			$\chi_{aa}=-23,5$ [1367] $\chi_{bb}=-8,8$ [1367] $\chi_{cc}=+32,3$ [1367]		[1367, 1375]	
C_2H_4O					2,69 [1249]		$V_3=392$ *см*$^{-1}$ $V_6\sim 19,5$ *см*$^{-1}$ [1249]
C_2D_4O							$V_3=389$ *см*$^{-1}$ $V_6\sim 31$ *см*$^{-1}$ [1249]
$C_2H_5Br^{79}$	$B_0=3804,5$ [1360] $C_0=3522,5$ [1360]			537,5 [1360]			$V=980$ *см*$^{-1}$ [1360]
$C_2H_5Br^{81}$	$B_0=3781,5$ [1360] $C_0=3503,0$ [1360]			450,9 [1360]			
C_2H_5Cl	$B_0=5493,8$ [1361] $C_0=4962,3$ [1361] $A_0=31337,6$ [1369] $B_0=5493,73$ [1369] $C_0=4961,6$ [1369]			$-48,85$ [1361]	$\mu_a=1,75$ [1140]	[1361, 1140, 1369]	$V_0=1190$ *см*$^{-1}$ [1361] В работе [1140] дано неточное значение A_0

$C_2H_5Cl^{37}$	$A_0=31285,7$ [1369] $B_0=5379,11$ [1369] $C_0=4867,31$ [1369]			$-38,56$ [1361]		[1369]	
CH_2DCH_2Cl [транс.]	$B_0=5098,8$ [1361] $C_0=4637,5$ [1361]			$-49,45$ [1361]			
CH_2DCH_2Cl [гош.]	$B_0=5379,1$ [1361] $C_0=4867,1$ [1361]			$-47,14$ [1361]			
C_2H_5F	$A_0=36070$ [1172] $B_0=9364,54$ [1172] $C_0=8199,74$ [1172]				1,96 [1172]	[1172]	$V_0=1490$ *см*$^{-1}$ [1172] $V_3=1180-1160$ *см*$^{-1}$ [1237]
C_2H_5N	$A_0=22735,7$ [1211]					[1211]	
C_2H_4DN	$A_0=20704,19$ [1211]					[1211]	
C_3H_2O	$B_0=4826,31$ [1163] $C_0=4499,75$ [1163]	$\omega_1=150$ $\omega_2=230$ [1163]			2,46 [1163]		Молекула плоская [1163]
CH_3CCCl	$B_0=2232,271$ [1149]		$D_{JK}=0,0215$ [1149] $H_{JKK}=19$ *гц* [1149]	$-79,6$ [1149]			
CH_3CCCl^{37}	$B_0=2183,242$ [1149]		$D_{JK}=0,0205$ [1149] $H_{JKK}=22$ *гц* [1149]	$-62,6$ [1149]			

Химическая формула	Вращательные постоянные A_0, B_0, C_0, *мгц*	Колебательные частоты, $см^{-1}$ Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия	Постоянная квадрупольного взаимодействия	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания (буквой V обозначена высота потенциального барьера)
CD_3CCCl	$B_0 = 1978,965$ [1149]		$D_{JK} = 0,015$ [1149] $H_{JJK} = 13$ *гц* [1149]	$-79,6$ [1149]			
CD_3CCCl^{37}	$B_0 = 1934,460$ [1149]		$D_{JK} = 0,014$ [1149] $H_{JJK} = 12$ *гц*	$-62,7$ [1149]			
$CH_3C^{13}Cl$	$B_0 = 2221,765$ [1149]						
$C^{13}H_3CCCl^{37}$	$B_0 = 2115,864$ [1149]						
$CH_3C^{13}CCl^{37}$	$B_0 = 2168,283$ [1149]						
$C^{13}D_3CCCl$	$B_0 = 1929,707$ [1149]						
$CD_3C^{13}CCl$	$B_0 = 1969,603$ [1149]						
C_3H_4O [*s*—транс]	$B_0 = 4659,43$ [1359] $C_0 = 4242,71$ [1359]				3,11 [1359]		$V_0 = 800$ $см^{-1}$ [1359]
$C_3H_4O_2$ [OCH_2CH_2CO]	$A_0 = 12408,76$ [1174] $B_0 = 5244,39$ [1174]				4,18 [1246]	[1246]	

	$C_0 = 3869,19$ [1174]	
C_3H_5Cl	$B_0 = 3905,4$ [1157] $C_0 = 3622,4$ [1157]	
$C_3H_5Cl^{37}$	$B_0 = 3810,0$ [1157] $C_0 = 3540,5$ [1157]	
C_3H_5F $[CH_3CH = CHF]$ транс.	$A_0 = 42680$ [1348] $\frac{B+C}{2} = 3757,68$ [1348] $\frac{B-C}{2} = 120,66$ [1348]	
C_2H_5N	$B_0 = 4714,00$ [1316] $C_0 = 4235,07$ [1316]	
$C_2H_5C^{13}N$	$B_0 = 4689,77$ [1316] $C_0 = 4214,87$ [1316]	
CD_3CHDCN	$B_0 = 4169,43$ [1316] $C_0 = 3736,83$ [1316]	
C_3H_6 $[CH_3CH = CH_2]$	$A_0 = 46070$ [1317] $B_0 = 9305,28$ [1317] $C_0 = 8134,16$ [1317]	
$CH_3C^{13}H = CH_2$	$A_0 = 45296$ [1317] $B_0 = 9304,16$ [1317] $C_0 = 8107,13$ [1317]	

			$\nu_0 = 770$ см$^{-1}$ [1348]		$\nu_0 = 1150$ см$^{-1}$ [1316]			$\nu_0 = 242$ см$^{-1}$ [1317]			
					[1316]		[1316]	[1317]		[1317]	
				$\mu_a = 1,85$ [1348]					0,364 [1317]		
	−68,7 [1157]										

Химическая формула	Вращательные постоянные A_0, B_0, C_0, *мгц*	Колебательные частоты, $см^{-1}$ Буква d указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия	Постоянная квадрупольного взаимодействия	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания (буквой V обозначена высота потенциального барьера)
C_3H_6O	$A_0 = 18023,72$ [1353] $B_0 = 6682,12$ [1353] $C_0 = 5951,48$ [1353]				2,00 [1353]	[1353, 1155]	$V = 947\ см^{-1}$ [1353]
$C_3H_9SiBr^{79}$	$B_0 = 1461,95$ [1262]						
$C_3H_9SiBr^{81}$	$B_0 = 1449,13$ [1262]						
C_3H_9SiJ	$B_0 = 1096,42$ [1262]						
$C_4H_3F_3$	$B_0 = 1329,84$ [1288]					[1288]	$V_0 = 0$ [1178]
$CF_3CCC^{13}H_3$	$B_0 = 1369,70$ [1288]						
$CF_3CC^{13}CH_3$	$B_0 = 1356,78$ [1288]						
CF_3CCCD_3	$B_0 = 1229,15$ [1288]						
$C^{13}F_3CCCD_3$	$B_0 = 1226,93$ [1288]						
CF_3CCCD_2H	$\frac{C_0+B_0}{2} = 1271,85$ [1288]						

$CF_3CC^{13}CD_3$	$B_0 = 1219{,}8$ [1288]					
C_4H_4S	$A_0 = 8041{,}77$ [1289] $B_0 = 5418{,}12$ [1289] $C_0 = 3235{,}77$ [1289]			0,6 [1289]	[1289]	
$C_4H_4S^{34}$	$A_0 = 8041.77$ [1289] $B_0 = 5273{,}05$ [1289] $C_0 = 3184{,}75$ [1289]					
$C_4H_2D_2S$	$A_0 = 7437{,}32$ [1289] $B_0 = 5413{,}61$ [1289] $C_0 = 3131{,}81$ [1289]					
C_4HD_3S	$A_0 = 7856{,}15$ [1289] $B_0 = 5138{,}14$ [1289] $C_0 = 3105{,}23$ [1289]					
C_4D_4S	$A_0 = 6587{,}67$ [1289] $B_0 = 4905{,}66$ [1289] $C_0 = 2810{,}88$ [1289]					
C_5H_6	$A_0 = 8426{,}05$ [1250] $B_0 = 8225{,}54$ [1250] $C_0 = 4271{,}54$ [1250]			0,416 [1250]		
C_5H_8O	$A_0 = 5708{,}6$ [1153, 1154] $B_0 = 4540{,}4$ [1153] $C_0 = 3248{,}6$ [1153]				[1154]	В работе [1147] несколько отличные вращательные постоянные

Химическая формула	Вращательные постоянные A_0, B_0 C_0 *мгги*	Колебательные частоты, *см*$^{-1}$. Буква *d* указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия	Постоянная квадрупольного взаимодействия	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания (буквой *V* обозначена высота потенциального барьера)
C_5H_5N							Измерен ряд линий
C_6H_5Cl	$A_0 = 56667$ [1154] $B_0 = 1577$ [1154] $C_0 = 1563,5$ [1154]					[1154]	
$C_6H_5Cl^{37}$	$B_0 = 1532,0$ [1154] $C_0 = 1206,3$ [1154]						
C_6H_5F [фторбензол]	$A_0 = 5663,54$ [1290] $B_0 = 2570,64$ [1290] $C_0 = 1707,94$ [1290]					[1290]	В работе [1154] несколько отличные вращательные постоянные
3D фторбензол	$A_0 = 5394,27$ [1290] $B_0 = 2529,99$ [1290] $C_0 = 1722,07$ [1290]						
4D-фторбензол	$A_0 = 5663,64$ [1290] $B_0 = 2459,72$ [1290] $C_0 = 1714,75$ [1290]						
2,4,6D-фторбензол	$A_0 = 5134,71$ [1290] $B_0 = 2445,03$ [1290]						

	$C_0 = 1656,19$ [1290]		
C_7H_5N	$A_0 = 5654$ [1154] $B_0 = 1546$ [1154] $C_0 = 1214,5$ [1154]		
Cl_3SP			
F_2H_2Si	$A_0 = 24690,70$ [1314] $B_0 = 7801,90$ [1314] $C_0 = 6377.09$ [1314]		
$F_2H_2Si^{29}$	$A_0 = 24403,00$ [1314] $B_0 = 7801,90$ [1314] $C_0 = 6357,58$ [1314]		
F_2D_2Si	$A_0 = 18884,68$ [1314] $B_0 = 7447,42$ [1314] $C_0 = 6126,38$ [1314]		
$F_2D_2Si^{29}$	$A_0 = 18739,91$ [1314] $B_0 = 7447,42$ [1314] $C_0 = 6110,89$ [1314]		
$F_2D_2Si^{30}$	$A_0 = 18606,18$ [1314] $B_0 = 7447,42$ [1314] $C_0 = 6096,52$ [1314]		

				Зависимость коэффициента поглощения от температуры
		1,54 [1314]	[1314]	
		1,53 [1314]		

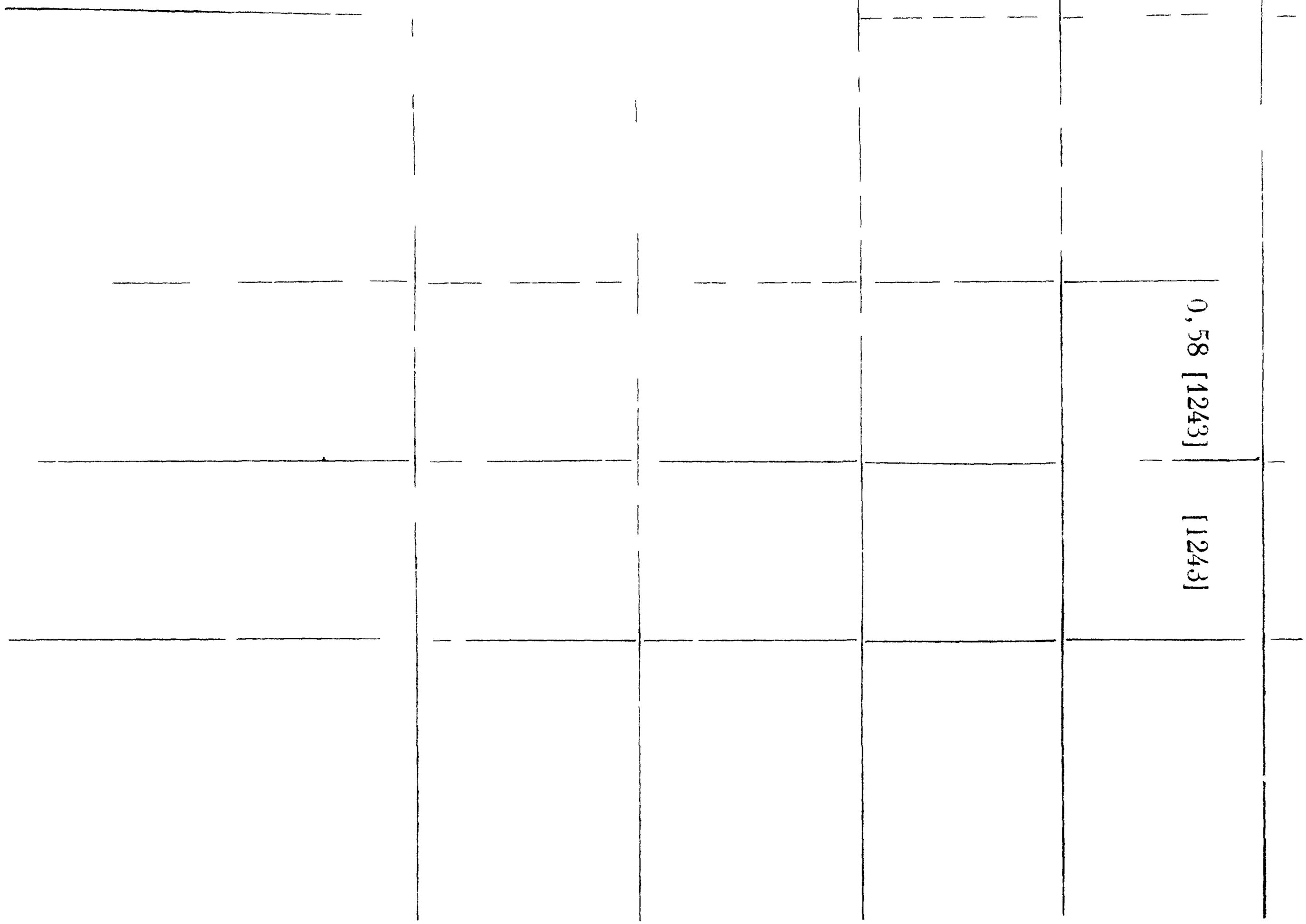
Химическая формула	Вращательные постоянные A_0, B_0, C_0, *мгц*	Колебательные частоты, $см^{-1}$. Буква *d* указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно-колебательного взаимодействия	Постоянная квадрупольного взаимодействия	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания (буквой *V* обозначена высота потенциального барьера)
F_2O_2S	$A_0=5132,26$ [1318] $B_0=5073,04$ [1318] $C_0=5057,04$ [1318]				1,11 [1318]		
$F_2O_2S^{34}$	$A_0=5133,74$ [1318] $B_0=5070,00$ [1318] $C_0=5055,83$ [1318]						
H_2O_2							[1183] только спектр
HDO				0,272 [1213]			$\delta_y=3,61$ *мгц* [1230]; в работе [1195] отдельные линии
HDO^{17}							Квадрупольный момент $O^{17}=-0,026\cdot10^{-24}$ $см^2$ [1352]
H_2Se					0,24 [1285a]	[1285a]	
$HDSe^{76}$	$\frac{A-C}{2}=79799$ [1371]						

$HDSe^{77}$	$\frac{A-C}{2}=79785$ [1371]		
$HDSe^{78}$	$\frac{A-C}{2}=79782$ [1371]		
$HDSe^{80}$	$\frac{A-C}{2}=79760$ [1371]		
$HDSe^{82}$	$\frac{A-C}{2}=79744$ [1371]		
H_3Sb^{121}	$B_0=88031,9$ [1167]		
H_3Sb^{123}	$B_0=88015,5$ [1167]		
D_2Sb^{121}	$B_0=44693,3$ [1167]		
D_3Sb^{123}	$B_0=44677,1$ [1167]		
D_3N	$B_0=154162,7$ [1297]		
IBr^{79}	$B_0=86252\ 24$ [1146] $B_e=86947,2$ [1146]		

| | | |

Химическая формула	Вращательные постоянные A_0, B_0, C_0 *мгц*	Колебательные частоты *см*$^{-1}$ Буква *d* указывает на вырождение данного колебания	Постоянные вращательно колебательного взаимодействия	Постоянная квадрупольного взаимодействия	Дипольный момент, 10^{-18} CGSE	Литература по структурным данным	Примечания (буквой *V* обозначена высота потенциального барьера)
IBr^{81}	$B_0 = 86174\ 33$ [1146] $B_e = 86868{,}8$ [1146]			443 [1146]			
TCl^{35}	$B_0 = 111075\ 76$ [1146] $B_e = 112032\ 0$ [1146]			6,70 [1146]			
TCl^{37}	$B_0 = 110601{,}53$ [1146] $B_e = 111550{,}6$ [1146]			53,0 [1146]			
TJ^{127}				$-1822{,}6$ [1146]			
JTl^{203}	$B_e = 817{,}5$ [1306]		$\alpha_e = 1{,}98$ [1306]	-523 [1306]			
JTl^{205}	$B_e = 814{,}4$ [1306]		$\alpha_e = 1\ 96$ [1306]				
$N^{14}O_2^{16}$	$A - \frac{B+C}{2} = 227020 \pm 40$ [1221] $\frac{B+C}{2} = 12646{,}6 + 2{,}5$ [1221]						

O_3^{16}	$A_0 = 106530,7$ [1243] $B_0 = 13348,3$ [1243] $C_0 = 11855,4$ [1243]
$O^{16}O^{16}O^{18}$	$I_0 = 104069,4$ [1243] $B_0 = 12590,4$ [1243] $C_0 = 11214,6$ [1243]
$O^{16}O^{18}O^{16}$	$I_0 = 98642\ 0$ [1243] $B_0 = 13352\ 0$ [1243] $C_0 = 11732\ 8$ [1243]
$O^{16}O^{18}O^{18}$	$I_0 = 96076,7$ [1243] $B_0 = 12591,4$ [1243] $C_0 = 11115,6$ [1243]
O_3^{18}	$A_0 = 94768\ 8$ [1243] $B_0 = 11886,5$ [1243] $C_0 = 10536,9$ [1243]


0, 58 [1243]
[1243]

VII. СВОЙСТВА СТАБИЛЬНЫХ ЯДЕР (РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ, МАССЫ, МОМЕНТЫ)

Относительные распространенности изотопов взяты из таблицы Холландера, Перлмана и Сиборга [902]. Массы изотопов приведены согласно Сегре («Экспериментальная ядерная физика», т. I, ИЛ, 1955) и дополнены по более поздним работам. Для тех изотопов, массы которых не были измерены точно, приводятся величины, рассчитанные по полуэмпирической формуле Грина и Энглера [Phys. Rev., **91**, 40 (1953)]. Эти цифры даны только тремя десятичными знаками.

Основными использованными источниками по значениям ядерных моментов являются работы Посса (Отчет Брукхейвенской национальной лаборатории от 1 октября 1949 г.), Мекке [Rev. Mod. Phys., **22**, 64 (1952)] и Уолчли (Отчет Окриджской национальной лаборатории, ORNL-1469 от 1 апреля 1949 г.), кроме того, были добавлены некоторые последние данные.

Значения ядерных магнитных моментов приведены без учета влияния атомного или молекулярного диамагнетизма. Этот диамагнитный эффект увеличивается с ростом Z от 0,01% до величины, большей чем 1% (Уолчли). Квадрупольные моменты приведены с поправкой на экранирование внешними электронными оболочками [568, 815, 1112].

Атомный номер	Элемент	Массовое число	Вес, *а. е. м.*	Распространенность, %
1		1	1,008142	99,9851
		2	2,014735	0,0149
2		3	3,016977	$1,3 \cdot 10^{-4}$
		4	4,003873	99,9999
3	Li	6	6,017021	7,52
		7	7,018223	92,48
4	Be	9	9,015043	100
5	B	10	10,016114	18,98—18,45
		11	11,012789	81,02—81,55
6	C	12	12,003804	98,892
		13	13,007473	1,108
7	N	14	14,007515	99,635
		15	15,004863	0,365
8	O	16	16,000000	99,758
		17	17,004533	0,0373
		18	18 004874	0,2039
9	F	19	19,004456	100
10	Ne	20	19,998860	90,92
		21	21,000589	0,257
		22	21,998270	8,82
11	Na	23	22,997139	100
12	Mg	24	23,992696	78,60
		25	24,993815	10,11
		26	25,990871	11,29
13	Al	27	26,990140	100
14	Si	28	27,985837	92,27
		29	28,985719	4,68
		30	29,983313	3,05
15	P	31	30,983622	100
16	S	32	31,982236	95,02

Спин	Магнитный момент, ядерные магнетоны	Квадрупольный момент, 10^{24} $см^2$	Отношение квадрупольных моментов
1/2			
1	+2,792670		
1/2	+0,857392	+0,002738	
0	−2,12741		
1			
3/2	+0,82193		$Q_6 / Q_7 = 1,9 \cdot 10^{-2}$
3/2	+3,25598		
3/2	−1,1772	+0,02	
3	+1,8004	+0,86	$Q_{10}/Q_{11}=2,084$
3/2	+2,68798	+0,042	
0			
1/2	+0,7021		
1	+0,4036	+0,02	
1/2	−0,2830		
0			
5/2	−1,89295	−0,005	
0			
1/2	+2,62728		
0			
3/2			
0			
3/2	+2,2161	+0,10	
5/2	−0,8547		
5/2	+3,63853	+0,150	
0			
1/2	(−)0,5547		
0			
1/2	+1,1305		
0			

		33	32,98197	0,75	3/2
		34	33,97860	4,22	
17	Cl	35	34,97993	75,4	3/2
		37	36,97754	24,6	3/2
18	Ar	36	35,97892	0,337	
		38	37,97479	0,063	
		40	39,97502	99,600	
19	K	39	38,97593	93,08	3/2
		40	39,97658	0,0119	4
		41	40,97476	6,91	3/2
20	Ca	40	39,97534	96,97	0
		42	41,97202	0,64	
		43	42,97237	0,145	7/2
		44	43,96920	2,06	
		46	45,968	0,0033	
		48	47,96763	0,185	
21	Sc	45	44,97000	100	7/2
22	Ti	46	45,96697	7,95	
		47	46,96668	7,75	5/2
		48	47,96317	73,45	
		49	48,96358	5,51	7/2
		50	49,96077	5,34	
23	V	50	49,96210	0,24	6
		51	50,96052	99,76	7/2
24	Cr	50	49,96210	4,31	
		52	51,95707	83,76	
		53	52,95772	9,55	3/2
		54	53,9563	2,38	
25	Mn	55	54,95581	100	5/2
26	Fe	54	53,95704	5,84	
		56	55,95272	91,68	
		57	56,95359	2,17	
		58	57,9520	0,31	
27	Co	59	58,95182	100	7/2

+ 0,6427		− 0,067
+0,82086		−0,085
+0,68330		−0,067
+ 0,39094		
− 1,2964		
0,21506		
− 1,3160		
+ 4,7491		
−0,78710		
− 1,1022		
+3,3413		
+5,138		+0,3
−0,47354		
+3 4611		+0,4
+ 4,6389		+ 0,5

$Q_{35}/Q_{37}=1,2688$

$Q_{39}/Q_{41}=1,221$

Атомный номер	Элемент	Массовое число	Вес, *а е м*	Распространенность, %
28	Ni	58	57,95345	67,76
		60	59,94901	26,16
		61	60,94907	1,25
		62	61,94681	3,66
		64	63,94755	1,16
29	Cu	63	62 94926	69,1
		65	64,94835	30,9
30	Zn	64	63,94955	48,89
		66	65,94722	27,81
		67	66,94815	4,11
		68	76,94686	18,56
		70	69,94779	0,62
31	Ga	69	68,94778	60,2
		71	70,94752	39,8
32	Ge	70	69,94637	20,55
		72	71,94462	27,37
		73	72,94669	7,67
		74	73,94466	36,74
		76	75,94559	7,67
33	As	75	74,94570	100
34	Se	74	73,94620	0,87
		76	75,94357	9,02
		77	76,94459	7,58
		78	77,94232	23,52
		80	79,94205	49,82
		82	81,94285	9,19
35	Br	79	78,94365	50,52
		81	80,94232	49,48
36	Kr	78	77,94513	0,354
		80	79,94194	2,27

Спин	Магнитный момент, ядерные магнетоны	Квадрупольный момент, 10^{24} см^2	Отношение квадрупольных моментов
3/2	2,2213	−0,16	$Q_{63}/Q_{65}=1,0806$
3/2	2,3790	−0,14	
5/2	0,8735		
3/2	2,0108	0,24	$Q_{69}/Q_{71}=1,5867$
3/2	2 5549	0,1	
0			
0			
9/2	−0,87680	−0,22	
0			
0			
3/2	1 43491	0,3	
0			
0			
1/2	0 53248		
0			
0			
3/2	+2,0990	−0,33	$Q_{79}/Q_{81}=1,19707$
3 2	+2 2626	+0,28	

		82	81,93967	11,56
		83	82,04059	11,55
		84	83,93836	56,90
		86	85,93828	17,37
37	Rb	85	84,93920	72,15
		87	86,93709	27,85
38	Sr	84	83,94011	0,56
		86	85,93684	9,86
		87	86,93677	7,02
		88	87,93408	82,56
39	Y	89	88,93421	100
40	Zr	90	89,93311	51,46
		91	90,934	11,23
		92	91,933	17,11
		94	93,934	17,40
		96	95,936	2,80
41	Nb	93	92,93540	100
42	Mo	92	91,935	15,86
		94	93,93522	9,12
		95	94,936	15,70
		96	95,93558	16,50
		97	96,93693	9,45
		98	97,937	23,75
		100	99,93829	9,62
44	Ru	96	95,941	5,68
		98	97,9363	2,22
		99	98,938	12,81
		100	99,9378	12,70
		101	100,937	16,98
		102	101,936	31,34
		104	103,937	18,27
45	Rh	103	102,937	100
46	Pd	102	101,939	0,8
		104	103,93690	9,3

0	9/2								
0	0								
0	0								
5/2	5/2	−0,966							
3/2	0								
0	9/2								
9/2	0								
0	1/2								
1/2	5/2								
5/2	5/2								
5/2	5/2								
5

Атомный номер	Элемент	Массовое число	Вес, *а. е. м*	Распространенность, %	Спин
		105	104,938	22,6	5/2
		106	105,936	27,2	
		108	107,93690	26,8	
		110	109,94098	13,5	
47	Ag	107	106,937	51,35	1/2
		109	108,937	48,65	1/2
48	Cd	106	105,943	1,215	
		108	107,940	0,875	
		110	109,93911	12,39	
		111	110,941	12,75	1/2
		112	111,93999	24,07	
		113	112,94206	12,26	1 2
		114	113,94013	28,86	
		116	115,94212	7,58	
49	In	113	112,942	4,23	9/2
		115	114,94207	95,77	9/2
50	Sn	112	111,944	0,95	
		114	113,94109	0,65	
		115	114,94154	0,34	1/2
		116	115,93806	14,24	
		117	116,94171	7,57	1/2
		118	117,938	24,01	
		119	118,940	8,58	1/2
		120	119,93904	32,97	
		122	121,94260	4,71	
		124	123,945	5,98	
51	Sb	121	120,942	57,25	5/
		123	122,944	42,75	7/2
52	Te	120	119,940	0,089	
		122	121,9391	2,46	

Магнитный момент, ядерные магнетоны	Квадрупольный момент, 10^{24} $см^2$	Отношение квадрупольных моментов
$-0,6$		
$-0,11303$		
$-0,12994$		
$-0,59216$		
$-0,61947$		
$+5,4962$	1.18	$Q_{115}/Q_{113}=1,0146$
$+5,5074$	1,20	
$0,91320$		
$-0,9949$		
-1 0409		
$+3,3416$	1,3	$Q_{123}/Q_{125}=1,27475$
$+2,5334$	$-1,8$	

		123	122,9422	0,87
		124	123,9393	4,61
		125	124,9427	6,99
		126	125,9417	18,71
		128	127,9438	31,79
		130	129,9475	34,49
53	**J**	127	126,946	100
54	Xe	124	124,944	0,096
		126	125,943	0,090
		128	127,944	1,919
		129	128,9533	26,44
		130	129,945	4,08
		131	130,947	21,18
		132	131,94618	26,89
		134	133,94804	10,44
		136	135,95046	8,87
55	Cs	133	132,948	100
56	Ba	130	129,943	0,101
		132	131,942	0,097
		134	133,944	2,42
		135	134,945	6,59
		136	135,946	7,81
		137	136,948	11,32
		138	137,9498	71,66
57	La	138	137,947	0,089
		139	138,949	99,911
58	Ce	136	135,946	0,193
		138	137,947	0,250
		140	139,9488	88,48
		142	141,9528	11,07
59	Pr	141	140,9509	100
60	Nd	142	141,959	27,13
		143	142,956	12,20
		144	143 9562	23,87
		145	144,959	8,30

1/2											
1/2											
5/2											
1 2											
3/2											
7/2											
3/2											
3 2											
5 7,2											
5/2											
7/2											
7 2											

$Q_{138}/Q_{139}=3,0$

Атомный номер	Элемент	Массовое число	Вес, *а е м*	Распространенность, %	Спин
		146	145,959	17,18	
		148	147,9642	5,72	
		150	149,9676	5,60	
62	Sm	144	143,9567	3,16	
		147	146,961	15,07	5/2
		148	147,9616	11,27	
		149	148,963	13,84	5/2
		150	149,9632	7,47	
		152	151,9677	26,63	
		154	153,9712	22,53	
63	Eu	151	150,963	47,77	5/2
		153	152,965	52,23	5/2
64	Gd	152	151,970	0,20	
		154	153,9694	2,15	
		155	154,970	14,73	
		156	155,9715	20,47	
		157	156,973	15,68	
		158	157,9736	24,87	
		160	159,9785	21,90	
65	Tb	159	158,972	100	3/2
66	Dy	156	155,972	0,0524	
		158	159,975	0,0902	
		160	159,9752	2,294	
		161	160,977	18,88	7/2
		162	161,9779	25,53	
		163	162,980	24,97	7/2
		164	163,9814	28,18	
64	Ho	165	164,9822	100	7/2
68	Er	162	161,980	0,136	
		164	163,9827	1,56	

Магнитный момент, ядерные магнетоны	Квадрупольный момент, 10^{24} $см^2$	Отношение квадрупольных моментов
−0,68		
−0,55		
+ 3,4	+1,2	
+ 1,5	+2,6	

		166	165,982	33,41
		167	166,983	22,94
		168	167,9849	27,07
		170	169,9907	14,88
69	Im	169	168,985	100
70	Yb	168	167,983	0,140
		170	169,985	3,03
		171	170,987	14,31
		172	171,988	21,82
		173	172,989	16,13
		174	173,991	31,84
		176	175,995	12,73
71	Lu	175	174,993	97,40
		176	175,995	2,60
72	Hf	174	173,992	0,18
		176	175,9957	5,15
		177	176,998	18,39
		178	177,9988	27,08
		179	179,002	13,78
		180	180,0031	35,44
73	Ta	181	180,999	100
74	W	180	180,001	0,135
		182	182,0041	26,4
		183	183,0066	14,4
		184	184,0074	30,6
		186	186,010	28,4
75	Re	185	185,009	37,07
		187	187,012	62,93
76	Os	184	184,010	0,018
		186	186,012	1,59
		187	187,014	1,64
		188	188,0157	13,3
		189	189,017	16,1
		190	190,0174	26,4
		192	192,0225	41,0

7/2		10	
1/2			
1/2	+0,45		
5/2	−0,66	− 4,0	
7/2	− 2,9	+ 6,5	
7	+ 4,2	+ 8	
(1/2, 3/2)			
(1 2, 3/2)			
7/	+ 2,1	+ 7	
1/2	0,087		
5/2	+3,1438	+2,9	
5/2	+3,1760	+2,7	$Q_{185}/Q_{187}=1,06$
3/2	0,65066	+2,0	

Атомный номер	Элемент	Массовое число	Вес, *а е м.*	Распространенность, %	Спин
77	Ir	191	191,020	38,5	3/2
		193	193,024	61,5	3/2
78	Pt	190	190,018	0,012	
		192	192,021	0,78	
		194	194,0241	32,8	
		195	195,0265	33,7	1/2
		196	196,0267	25,4	
		198	198,0327	7,23	
79	Au	197	197,030	100	3/2
80	Hg	196	196,029	0,146	
		198	198,032	10,02	
		199	199,034	16,84	1/2
		200	200,036	23,13	
		201	201,038	13,22	3/2
		202	202,040	29,80	
		204	204,045	6,85	
81	Tl	203	203,03499	29,50	1/2
		205	205,03792	70,50	1/2
82	Pb	204	204,0363	1,48	
		206	206,0388	23,6	
		207	207,0405	22,6	1/2
		208	208,0416	52,3	
83	Bi	209	209,0446	100	9/2
90	Th	232	232,11034	100	
92	U	234	234,11379	0,0058	
		235	235,11704	0,715	(5/2)
		238	238,12493	99,28	

Магнитный момент, ядерные магнетоны	Квадрупольный момент, 10^{24} $см^2$	Отношение квадрупольных моментов
$+0,17$	$+1,5$	
$+0,17$	$+1,5$	
$+0,6036$		
$+0,14$		
$+0,49930$		
$-0,607$	$+0,5$	
$+1,5960$		
$+1,6116$		
$+0,58367$		
$+4,388$	$-0,4$	

VIII. ОСНОВНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ И ПЕРЕВОДНЫЕ МНОЖИТЕЛИ
(Дю-Монд и Коэн [881])

Скорость света $c = (2{,}997929 \pm 0{,}000008) \cdot 10^{10}$ *см/сек.*

Число Авогадро (в физической шкале) $N = (6{,}02472 \pm 0{,}00036) \times$
$\times 10^{23}$ *молекул/гмоль.*

Число Лошмидта (в физической шкале) $L_0 = N/V_0 = (2{,}68713 \pm 0{,}00016) \times$
$\times 10^{19}$ *молекул/см*^{3}.

Заряд электрона $e = (4{,}80288 \pm 0{,}00021) \cdot 10^{-10}$ CGSE.
$e' = e/c = (1{,}60207 \pm 0{,}00007) \cdot 10^{-20}$ CGSM.

Масса покоя электрона $m = (9{,}1085 \pm 0{,}0006) \cdot 10^{-28}$ *г.*

Масса покоя протона $m_p = (1{,}67243 \pm 0{,}0001) \cdot 10^{-24}$ *г.*

Постоянная Планка $h = (6{,}6252 \pm 0{,}0005) \cdot 10^{-27}$ *эрг·сек.*
$\hbar = h/2\pi = (1{,}05444 \pm 0{,}00009) \cdot 10^{-27}$ *эрг·сек.*

Постоянная сверхтонкой структуры $\alpha = e^2/\hbar c = (7{,}29726 \pm 0{,}00008) \cdot 10^{-3}$
$1/\alpha = 137{,}0377 \pm 0{,}002.$

Магнетон Бора $\mu_0 = he/(4\pi mc) = (0{,}92732 \pm 0{,}00006) \cdot 10^{-20}$ *эрг/гаусс*
$= (1{,}39967 \pm 0{,}00004)$ *мгц/гаусс.*

Ядерный магнетон $\mu_n = he/(4\pi m_p c) = (0{,}505038 \pm 0{,}000036) \cdot 10^{-23}$ *эрг/гаусс*
$= (7{,}6230 \pm 0{,}0006) \cdot 10^{-4}$ *мгц/гаусс.*

Единица атомной массы $M(O_{16})/16 = (1{,}65983 \pm 0{,}0001) \cdot 10^{-24}$ *г.*

Вращательная постоянная $B \times I = h/8\pi^2 = (8{,}39091 \pm 0{,}0005) \cdot 10^{-35}$ *мгц/г·см*^{2}
$= (5{,}05531 \pm 0{,}0003) \cdot 10^5$ *мгц/а.е.м.*Å^2.

Постоянная Больцмана $k = (1{,}38042 \pm 0{,}0001) \cdot 10^{-16}$ *эрг/град*
$= (2{,}0836 \pm 0{,}0004) \cdot 10^4$ *мгц/град*
$= (0{,}69501 \pm 0{,}0001) \cdot 10^4$ *см*$^{-1}$*/град.*

Постоянная эффекта Штарка $\mu E = 0{,}50348$ *мгц/(дебай)* (*в/см*).

1 *эв/частица* $= (2{,}306 \pm 0{,}001) \cdot 10^4$ *кал/моль.*

ЛИТЕРАТУРА [1])

До 1929 г.

1 Лебедев П Н, Wied Ann, **56**, 1 (1895)
Искровой генератор миллиметровых волн

2 Lorentz H A, Proc Amst Akad Sci, 8, 591 (1906)
Уширение, обусловленное давлением (Т)

3* Аркадьев В К, ЖРФХО, **45**, 103 (1913)
Миллиметровые волны

4* ГлаголеваАркадьева А А, Труды 3 го съезда Российской Ассоциации физиков в Нижнем Новгороде (1922)
Получение коротких электромагнитных волн

5 Nichols E F, Tear J D Phys Rev, **21**, 587 (1923)
Миллиметровые волны

6 Nichols E F, Tear J D, Proc Natl Acad Sci U S, **9**, 221 (1923)
Миллиметровые волны

7 ГлаголеваАркадьева А А, Nature, **113**, 640 (1924)
Искровой генератор миллиметровых волн

8* ГлаголеваАркадьева А А, Zs f Phys, **24**, № 3—4, 153 (1924)
Массовый излучатель

9* ГлаголеваАркадьева А А, Телеграф и телефон без проводов, № 23, 113
Массовый излучатель

10 Левицкая М А, Phys Zs, **25**, 107 (1924), **27**, 177 (1926)
Искровой генератор миллиметровых волн

11 Thomas L H, Nature, **117**, 514 (1926)
Прецессия Томаса

12 Born M, Oppenheimer J R, Ann d Phys, **4—84**, 457 (1927)
Борн оппенгеймеровское приближение

13 Kramers H A, Atti del congr intern dei fisici, Como, **2**, 545 (1927)
Соотношение Крамерса — Кронига

14 Grotrian W, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen, Berlin, 1928.

15 Hill E I, Van Vleck J H, Phys Rev, **32**, 250 (1928)
Λ-удвоение

16 Mulholland H P, Proc Cambr Phil Soc, **24**, 280 (1928)
Функция распределения

1929

17 Debye P, Polar Molecules, New York (См перевод Дебай П, Полярные молекулы М—Л, 1931)

18 ГлаголеваАркадьева А А, Zs f Phys, **55**, 234
Искровой генератор миллиметровых волн

19 Hill E L, Phys Rev, **34**, 1507
Эффект Зеемана в молекулах (Т)

20 Kramers H A, Zs f Phys, **53**, 422
ρ-удвоение

21 Morse P M, Phys Rev, **34**, 57
Молекулярный потенциал

---

[1]) Звездочками отмечены работы, добавленные редакторами перевода книги; обозначение (Т) дается для теоретических работ. — *Прим ред*

22 Van Vleck J H, Phys Rev, **33**, 467
Λ-удвоение
23 Wang S C, Phys Rev, **34**, 243
Асимметричный волчок

1930

24 Breit G, Phys Rev, **35**, 1447
Атомная сверхтонкая структура
25 Breit G, Rabi I I, Phys Rev, **38**, 649, 2082 L
Эффект Зеемана в атомах
26 Brouwer F, Dissertation, Amsterdam
Эффект Штарка в двухатомных молекулах
27 Kronig R de L, Band Spectra and Molecular Structure, New York
28 Mulliken R S, Rev Mod Phys, **2**, 60
Обзор молекулярных спектров
29 Pauling L, Goudsmit S A, The Structure of Line Spectra, New York

1931

30 Casimir H B G, Rotation of a Rigid Body in Quantum Mechanics, J B Wolter's, The Hague
31 Dennison D M, Rev Mod Phys, **3**, 280
Обзор молекулярных спектров
32 Mulliken R S, Rev Mod Phys, **3**, 89
Обзор молекулярных спектров
33 Mulliken R S, Christy A, Phys Rev, **38**, 87
Λ удвоение
34 Racah G, Zs f Phys, **71**, 431
Атомная сверхтонкая структура
35 Weizel W, Bandenspektren, Akad Verlagsges, Leipzig

1932

36 Bacher R, Goudsmit S A, Atomic Energy States, New York.
37 Betz O, Ann d Phys, **15**, 321
H; тонкая структура
38 Condon E U, Phys Rev, **41**, 759
Индуцированные дипольные переходы
39 Dennison D M, Uhlenbeck G L, Phys Rev, **41**, 313
Теория NH_3
40 Dunham J L, Phys Rev, **41**, 721
Вращательно-колебательное взаимодействие
41 Nielsen H H, Phys Rev, **40**, 445
Заторможенные вращения
42 Ray B S, Zs f Phys, **78**, 74
Асимметричный волчок
43 Van Vleck J H, Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford

1933

44 Блохинцев Д И, Phys Zs Sovietunion, **4**, 501
Высокочастотная модуляция
45 Fermi E, Segre E, Zs f Phys, **82**, 729, Reale Accad D'Italia-Scienze Fisiche, Mat E Naturali Memorie, **4**, 131
Атомная сверхтонкая структура
46 Goudsmit S A, Phys Rev, **43**, 636
Атомная сверхтонкая структура
47* Иоффе А Ф, Семенов Н Н, Молекулярная физика, Л—М, 1933

48. K r o n i g R. de L., Physica, 1, 617.
Определение масс из молекулярных спектров.
49. P l a c z e k G., T e l l e r E., Zs. f. Phys., 81, 209.
Молекулярная симметрия и статистические веса.
50. W e i s s k o p f V. F., Phys. Zs., 34, 1.
Уширение, обусловленное давлением (T).
51. W r i g h t H., R a n d a l l H. M., Phys. Rev., 44, 391.
NH_3; инфракрасный спектр.
51a. B o r n M., Optik, Berlin, p. 486.

1934

52. C l e e t o n C. E., W i l l i a m s N. H., Phys. Rev., 45, 234
NH_3; сверхвысокочастотный спектр.
53. C o s e n s C. R., Proc. Phys. Soc., 46, 818.
Синхронный детектор.
54. C r a w f o r d F. H., Rev. Mod. Phys., 6, 90.
Эффект Зеемана в молекулах. Обзор.
55. D i e k e G. H., K i s t i a k o w s k y G. B., Phys. Rev., 45, 4
Асимметричный волчок.
56. G o r d o n A. R., Journ. Chem. Phys., 2, 65.
Функция распределения.
57. Г л а г о л е в а-А р к а д ь е в а А. А., ДАН СССР, 3, 415.
Массовый излучатель.
58. K u h n H., L o n d o n F., Phil. Mag., 18, 983.
Уширение, обусловленное давлением (T).
59. K u h n H., Phil. Mag., 18, 987.
Уширение, обусловленное давлением (T).
60. P e k e r i s C. L., Phys. Rev., 45, 98.
Связь вращения с колебанием в двухатомной молекуле.
61. W h i t e H. E., Introduction to Atomic Spectra, New York.

1935

62. B a r t u n e k P. F., B a r k e r E. F., Phys. Rev., 48, 516.
OCS; инфракрасный спектр.
63. B u d ó A., Zs. f. Phys., 96, 219.
Тонкая структура молекул в $^3\Pi$-состоянии.
64. C o n d o n E. U., S h o r t l e y G. H., The Theory of Atomic Spectra, NewYork.
(См. перевод: К о н д о н Е. и Ш о р т л и Г., Теория атомных спектров. М., 1949.)
65. C r a w f o r d F. H., J o r g e n s e n T., Jr., Phys. Rev., 47, 358.
LiH; вращательно-колебательное взаимодействие.
66. C r a w f o r d F. H., J o r g e n s e n T., Jr., Phys. Rev., 47, 932.
LiH; вращательно-колебательное взаимодействие.
67 C r o s s P. C., Phys. Rev., 47, 7.
H_2S; инфракрасный спектр.
68. H a a s e T., Ann. d. Phys., 23, 675.
H; тонкая структура.
69. M a n n i n g M. F., Journ. Chem. Phys., 3, 136.
Теория NH_3.
70. P a u l i n g L., W i l s o n E. B., Jr., Introduction to Quantum Mechanics, New York.
71. P a g e L., Introduction to Theoretical Physics, New York.
72. W i l s o n E. B., Jr., Journ. Chem. Phys., 3, 276.
Статистические веса.
73. W h i t t a k e r E. T., W a t s o n G. N., Modern Analysis, New York. (См. перевод: У и т т е к е р Е., В а т с о н Г., Курс современного анализа, Л.—М., 1933).

74. W i l s o n E. B., Jr., Journ. Chem. Phys., 3, 818.
Симметрия и статистические веса.
74a. R i c e F. O., R i c e K. K., The Aliphatic Free Radicals, Baltimore.

1936

75. B e t h e H. A., B a c h e r R. F., Rev. Mod. Phys., 8, 82.
Обзор по атомным ядрам, а также атомной сверхтонкой структуре.
76. B r a n d t W. H., Phys. Rev., 50, 778.
Электронные квартетные состояния.
77. B u d ó A., Zs. f. Phys., 98, 437.
$^3\Pi$-состояния.
78. C a s i m i r H. B. G., On the Interaction between Atomic Nuclei and Electrons, Haarlem.
79. C r a w f o r d F. H., J o r g e n s e n T., Jr., Phys. Rev., 49, 745.
LiH; вращательно-колебательное взаимодействие.
80. G i l b e r t C., Phys. Rev., 49, 619.
Триплет тонкой структуры молекул.
81. H e b b M. H., Phys. Rev., 49, 610.
ρ-утроение.
82. S c h m i d R., B u d ó A., Z e m p l é n J., Zs. f. Phys., 103, 250.
O_2; эффект Зеемана.
83. V a n V l e c k J. H., Journ. Chem. Phys., 4, 327.
Изотопический сдвиг молекулярных спектров.
84. W i l s o n E. B., Jr., H o w a r d J. B., Journ. Chem. Phys., 4, 260.
Общее рассмотрение вращательно-колебательного взаимодействия.

1937

85. A l m y G. M., H o r s f a l l R. B., Phys. Rev , 51, 491.
$^2\Pi$-состояния.
86. B u d ó A., Zs. f. Phys., 105, 73.
Квартетные состояния молекул.
87. C a n d l e r A. C., Atomic Spectra and the Vector Model, New York.
88. H o u s t o n W. V., Phys. Rev., 51, 446.
H; тонкая структура.
89. K e m b l e E. C., The Fundamental Principles of Quantum Mechanics, New York.
90. M a r g e n a u H., W a r r e n D. T., Phys. Rev., 51, 748.
Теория молекулярных взаимодействий.
91. N e v i n T. E., Nature, 140, 1101.
Квартетные состояния молекул.
92. R a n d a l l H. M., D e n n i s o n D. M., G i n s b u r g N., W e b e r L. R., Phys. Rev., 52, 160.
H_2O; инфракрасный спектр
93. S c h l a p p R., Phys. Rev., 51, 342.
ρ-утроение.

1938

94. K e n n a r d E. H., Kinetic Theory of Gases, New York.
95. M e a c h a m L. A., Proc. IRE, 26, 1278.
Стабилизированный кварцевый генератор.
96. N e v i n T. E., Phil. Trans. Roy. Soc. London, 237, 471.
Молекулярные квартетные состояния.
97. P a s t e r n a c k S., Phys. Rev., 54, 1113.
H; тонкая структура.

98 Williams R C, Phys Rev, 54, 558
H, тонкая структура
99 Wilson E B, Jr, Journ Chem Phys, 6, 740
Симметрия и статистические веса

1939

100 Kellogg J M B, Rabi I I, Ramsey N F Zacharias J R, Phys. Rev, 56, 728
Радиочастотный спектр H_2
101 Kellogg J M B, Ramsey N F, Jr, Rabi I I, Zacharias J R, Phys Rev, 57, 677
HD и D_2, радиочастотный спектр
102 Калугина А П, ЖЭТФ, 9, 362.
Искровой генератор миллиметровых волн
103 Margenau H, Rev Mod Phys 11, 1
Обзор молекулярных взаимодействии
104 Pauling L, Nature of the Chemical Bond, Ithaca New York
105 Slawsky Z I, Dennison D M, Journ Chem Phys, 7, 509
Теория центробежного возмущения
106 Wu T Y, Vibrational Spectra and Structure of Polyatomic Molecules, National University of Peking, Kun-ming, China
106а Калинин В П Дециметровые и сантиметровые волны, Связьиздат

1940

107 Dennison D M, Rev Mod Phys, 12 175
Обзор по молекулярным спектрам
108 Drinkwater J W, Richardson O Williams W E, Proc Roy Soc London, **A174**, 164.
H, тонкая структура
109 Kellogg J M B, Rabi I I, Ramsey N F, Zacharias J R, Phys. Rev, 57, 677
H_2, радиочастотный спектр
110 Koehler J S, Dennison D M, Phys Rev, 57, 1006
Теория CH_3OH
111 Mulliken R S, Phys Rev 57, 500
Случаи (*c*) связи по Гунду
112 Nordsieck A, Phys Rev, 60, 310
q для H_2
113 Ramsey N F, Phys Rev, 58, 226
H_2, радиочастотный спектр
114 Sandeman I, Proc Roy Soc Edinburgh, 60, 210
Вращательно колебательное взаимодействие в двухатомных молекулах
115 Spitzer L, Jr, Phys Rev, 58, 348
Уширение, обусловленное давлением (T)
116 Wills A P, Vector Analysis, New York

1941

117 Hulburt H M, Hirschfelder J O, Journ Chem Phys, 8, 61
Молекулярный потенциал
118 Michaels W C, Curtis N L, Rev Sci Instr, 12, 444
Синхронный детектор
119 Nielsen H H, Phys Rev, 60, 794
Вращательно колебательное взаимодействие в многоатомных молекулах

120. Schomaker V., Stevenson D. P., J. ACS, **63**, 37.
Длины связей.
121. Sheng H. Y., Barker E. F., Dennison D. M., Phys. Rev., **60**, 786.
NH_2; теория и эксперимент.
122. Shrader J. H., Pollard E. C., Phys. Rev., **59**, 277.
Cl; массы изотопов.
123. Torrey H. C., Phys. Rev., **59**, 293.
Теория интенсивностей линий радиочастотного спектра.

1942

124*. Гинзбург В. Л., ДАН СССР, **35**, 302.
Теория O_2.
125. Pitzer K. S., Gwinn W. D., Journ. Chem. Phys., **10**, 428.
Внутреннее вращение.
126. Racah G., Phys. Rev., **62**, 438.
Теория сложных спектров.
127. Shaffer W. H., Journ. Chem. Phys., **10**, 1.
Вращательно-колебательное взаимодействие в молекулах типа XY_3Z.
128. Silver S., Journ. Chem. Phys., **10**, 565.
Вращательно-колебательное взаимодействие в молекулах типа XY_2Z
129. Silver S., Ebers E. S., Journ. Chem. Phys., **10**, 559.
Вращательно-колебательное взаимодействие в молекулах типа XYZ.
130. Slater J. C., Microwave Transmission, New York. (См. перевод: Слетер Дж Передача ультракоротких радиоволн, М.—Л., 1946).

1943

131*. Гинзбург В. Л., Изв. АН СССР, сер. физич., **7**, 96.
Теория O_2, N_2.
132. King G. W., Hainer R. M., Cross P. C., Journ. Chem. Phys., **11**, 27.
Энергетические уровни асимметричного волчка.
133. Nielsen H. H., Journ. Chem. Phys., **11**, 160.
Вращательно-колебательное взаимодействие в линейных молекулах типа XYZ.
134. Nielsen H. H., Shaffer W. H., Journ. Chem. Phys., **11**, 140, Errata: Phys. Rev., **75**, 1961 (1949.)
l-удвоение.
135. Terman F. E., Radio Engineers' Handbook, New York.

1944

136. Cross P. C., Hainer R. M., King G. W., Journ. Chem. Phys., **12**, 210.
Интенсивности для асимметричного волчка.
137. Eyring H., Walter J., Kimball G. E., Quantum Chemistry, New York. (См. перевод: Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Дж., Квантовая химия, М., 1948.)
138*. Завоиский Е. К., Докторская диссертация, М.
Парамагнитный резонанс.
139. Herzberg G., Atomic Spectra and Atomic Structure, 2d ed., New York. (См. перевод: Герцберг Г., Атомные спектры и строение атомов, М., 1948.)
140. Nielsen H. H., Journ. Opt. Soc. Amer., **34**, 521.
Вращательно-колебательное взаимодействие.
141. Nielsen H. H., Phys. Rev., **66**, 282.
Линейные молекулы (Т).
142. Shaffer W. H., Schuman R. P., Journ. Chem. Phys., **12**, 504.
Вращательно-колебательное взаимодействие в молекулах типа XYZ.

1945

143 Cooley J P, Rohrbaugh J H, Phys Rev, **67**, 296
Искровой генератор
144 Feld B T, Lamb W E, Jr, Phys Rev, **76**, 15
Квадрупольная сверхтонкая структура в молекулах
145. Herzberg G, Infrared and Raman Spectra, New York (См перевод Герцберг Г, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, М, 1949.)
146 Jablónski A, Phys Rev, **68**, 78 Errata Phys Rev, **69**, 31 (1946)
Уширение, обусловленное давлением (Т)
147 Lindholm E, Ark Mat. Astron Pysik, **32**, 17
Уширение, обусловленное давлением (Т)
148 Nielsen H H, Phys Rev, **68**, 181
Вращательно-колебательное взаимодействие в многоатомных молекулах
149 Pauling L, Nature of the Chemical Bond, Ithaca, New York (См перевод Паулинг Л, Природа химической связи, М—Л, 1947)
150 Shaffer W H, Herman R C, Journ. Chem Phys, **13**, 83
Вращательно-колебательное взаимодействие в молекулах типа X_2XZ_2
151 Southworth G C, Journ Frankl Inst, **239**, 285.
Сверхвысокочастотное излучение Солнца
152 Van Vleck J H, Report 664 from MIT Radiation Laboratory (Div. 14, N D R C)
Поглощение сверхвысокочастотных волн в атмосфере
153 Van Vleck J H, Report 735 from MIT Radiotion Laboratory.
Соотношение Крамерса — Кронига
154 Van Vleck J H, Weisskopf V F, Rev Mod Phys, **17**, 227.
Уширение, обусловленное давлением (Г)

1946

155 Becker G E, Autler S H Phys Rev, **70**, 300.
H_2O, уширение, обусловленное давлением
156 Beringer R, Phys Rev, **70**, 53
O_2 при высоком давлении
157 Bleaney B, Physica, **12**, 595
Обзор
158 Bleaney B, Penrose R P, Nature, **157**, 339
NH_3
159 Bleaney B, Penrose R P, Phys Rev, **70**, 775L
NH_3
160 Coles D K, Good W E, Phys Rev, **70**, 979L
NH_3, квадрупольная сверхтонкая структура
161 Coon J, Journ Chem Phys, **14**, 665
ClO_3, электронный спектр
162 Dailey B P, Kyhl R L, Strandberg M W P, Van Vleck J H, Wilson E B, Jr, Phys Rev, **70**, 984L
NH_3, квадрупольная сверхтонкая структура
163 Dakin Г W, Good W E, Coles D K, Phys Rev, **70**, 560L
OCS, эффект Штарка
164 Dicke R H, Rev Sci Instr, **17**, 268
Сверхвысокочастотный радиометр
165 Dicke R H, Beringer R, Astrophys Journ, **103**, 375
Сверхвысокочастотное излучение Солнца
166 Dicke R H, Beringer R, Kyhl R. L, Vane A B, Phys Rev, **70**, 340.
Атмосферное поглощение.
167*. Введенский Б. А, Аренберг А Г, Радиоволноводы, М—Л.

168. Fisk J. B., Hagstrum H. D., Hartman P. L., Bell Syst. Techn. Journ., **25**, 167.
Обзор по магнетронам.
169. Fiske M. D., Rev. Sci. Instr., **17**, 478.
Волноводные окна.
170. Foley H. M., Phys. Rev., **69**, 616.
Уширение, обусловленное давлением (T).
171. Fröhlich H., Nature, **157**, 478.
Уширение, обусловленное давлением (T).
172. Good W. E., Phys. Rev., **69**, 539L; **70**, 109A.
NH_3.
173. Ter Haar D., Phys. Rev., **70**, 222.
Колебания ангармонического осциллятора.
174. Hadley L. N., Dennison D. M., Phys. Rev., **70**, 780.
Инверсия NH_3 (T).
175. Hershberger W. D., Journ, Appl. Phys., **17**, 495.
Поглощение при средних давлениях.
176. Hershberger W. D., Bush E. T., Leck G. W., RCA Rev., **7**, 422.
Тепловые и акустические эффекты при поглощении сверхвысокой частоты.
177. Hughes H. K., Phys. Rev., **70**, 570. Errata: Phys. Rev., **70**, 909.
Метод электрического поля в молекулярных пучках.
178. Jablónski A., Phys. Rev., **69**, 31.
Уширение, обусловленное давлением (T).
179. Jablónski A., Physica's Grav., **7**, 541.
Уширение, обусловленное давлением (T).
180. Kellogg J. M. B., Millman S., Rev. Mod. Phys., **18**, 323.
Обзор по молекулярным пучкам.
181*. Кондратьев В. Н., Строение атомов и молекул. Изд-во АН СССР.
182. Kyhl R. L., Dicke R. H., Beringer R., Phys. Rev., **69**, 694A.
H_2O; атмосферное поглощение.
183. Lamb W. E., Jr., Phys. Rev., **70**, 308.
Большой объемный резонатор (T).
184. Lamont H. R. L., Watson A. G. D., Nature, **158**, 943.
Атмосферное поглощение на 6 *мм*.
185. Malter L, Jepsen R. L., Bloom L. R., RCA Rev., **7**, 622.
Слюдяные окна в волноводах.
186. Nielsen H. H., Phys. Rev., **70**, 184.
Вращательно-колебательное взаимодействие в молекулах типа симметричного волчка.
187. Pound R. V., Rev. Sci. Instr., **17**, 490.
Стабилизированный сверхвысокочастотный генератор.
188. Roberts A., Beers Y., Hill A. G., Phys. Rev., **70**, 112A.
Сверхтонкая структура атомарного C.
189. Sproull R. L., Linder E. G., Proc. IRE, **34**, 305.
Объемные резонаторы.
190*. Сыркин Я. К., Дяткина М. Е., Химическая связь и строение молекул, Гостехиздат, 1946.
191. Townes C. H., Phys. Rev., **70**, 109A, 665.
NH_3
192. Townes C. H., Merritt F. R., Phys. Rev., **70**, 558L.
H_2O, HDO.
193. Walter J. E., Hershberger W. D., Journ. Appl. Phys., **17**, 814.
Поглощение при средних давлениях.
194 Wilson I. G., Schramm C. W., Kinzer J. P., Bell Syst. Techn. Journ., **25**, 408.
Объемные резонаторы.

194а Steacey E W R, Atomic and Free Radical Reactions, New York
194б Waters W A, Chemistry of Free Radicals, Oxford

1947

195 Beard C I, Dailey B P, Journ Chem Phys, **15**, 762L
HNCS, DNCS
196. Bethe H A, Phys Rev, **72**, 339
H, тонкая структура (T)
197 Bleaney B, Loubser J H N, Penrose R P, Proc Phys. Soc, **59**, 185
Объемные резонаторы
198 Bleaney B, Penrose R P, Proc Roy Soc, **189**, 358
NH_3
199 Bleaney B, Penrose R P, Proc Phys Soc, **59**, 418.
NH_3, уширение, обусловленное давлением
200 Bracewell R N, Proc IRE, **35**, 830
Объемные резонаторы
201 Carter R L, Smith W V, Phys Rev, **72**, 1265L
Мягки частоты
202 Coles D K, Proc Natl Electr Conf, **1947**, 180
Обзор
203 Coles D K, Elyash E S, Gorman J G, Phys Rev, **72**, 973L
N_2O
204 Coles D K, Good W E, Phys Rev, **72**, 157A
Эффекты Штарка и Зеемана
205* Волькенштейн М В, Строение молекул Изд-во АН СССР.
206 Dailey B P, Phys Rev, **72**, 84L
CH_3OH
207 Dailey B P, Golden S, Wilson E B, Jr, Phys Rev, **72**, 871L
SO_2
208 Dailey B P, Wilson E B, Jr, Phys Rev, **72**, 522L
SO_2 CH_3NO_2, CH_3OH
209 Dakin I W, Good W E, Coles D K, Phys Rev, **71** 640L
OCS
210 Feld B I, Phys Rev, **72**, 1116L
Квадрупольные взаимодействия (T)
211 Foley H M, Phys Rev, **71**, 747
Квадрупольные взаимодействия (T)
212 Foley H M, Phys Rev, **72**, 504
Магнитные эффекты в $^1\Sigma$-молекулах
213 Гинзбург В Л, ДАН СССР, сер физич, **11**, 165
Обзор по миллиметровым волнам
214* Гинзбург В Л Усп физич наук, **31**, 320
Обзор
215 Golay M J E, Rev Sci Instr, **18**, 357
Пневматическии детектор
216 Golay M J E, Rev Sci Instr, **18**, 347
Пневматический детектор (Г)
217 Good W E, Coles D K, Phys Rev, **71**, 383L
$N^{14}H_3$, $N^{15}H_3$
218 Good W E, Coles D K, Phys Rev, **72**, 157A
$N^{14}H_3$, $N^{15}H_3$
219 Gordy W, Journ Chem Phys, **15**, 305
Длины связей
220 Gordy W, Journ Chem Phys, **15**, 81
Длины связей

221 Gordy W, Kessler M, Phys Rev, **71**, 640L
NH_3, сверхтонкая структура
222 Gordy W, Kessler M, Phys Rev, **72**, 644L
Спектроскоп с двойной модуляцией
223 Gordy W, Simmons J W, Smith A G, Phys Rev, **72**, 344L.
CH_3Cl, CH_3Br
224 Gordy W A, Smith A G, Simmons J W, Phys Rev, **71**, 917L.
CH_3J
225 Gordy W, Smith A G, Simmons J W, Phys Rev, **72**, 249L.
CH_3J
226 Gordy W, Smith W V, Smith A G, Ring H, Phys Rev, **72**, 259.
BrCN, JCN
227 Hershberger W D, Turkevich J, Phys Rev, **71**, 554L
CH_3OH, CH_3NH_2
228 Hillger R E, Strandberg M W P, Wentink T, Kyhl R, Phys. Rev, **72**, 157A
OCS
229 Hughes H K, Phys Rev, **72**, 614
CsF, молекулярный пучок
230 Hughes R H, Wilson E B, Jr, Phys Rev, **71**, 562L
Спектроскоп с молекулярной модуляцией электрическим полем
231 Hunt L E, Proc IRL **35**, 979
Частотные измерения
232 Jauch J M, Phys Rev, **72**, 715, 535A
NH_3, сверхтонкая структура и эффект Штарка (I)
233 Jen C K, Phys Rev, **72** 986L
NH_3, эффект Зеемана
234 Kahan T, Journ Phys Rad, 8, 192
Сверхвысокочастотный интерферометр
235 King G W, Journ Chem Phys, **15**, 820
Принцип соответствия для асимметричного волчка
236 King G W, Hainer R M, Phys Rev, **71**, 135
HDO
237 King G W, Hainer R M, Cross P C, Phys Rev, **71**, 433, [см также **70**, 108A (1946)]
Предсказанное поглощение H_2O и др
238 Kinzer J P, Wilson I G, Bell Syst Techn Journ, **410**
Объемные резонаторы
239 Lamb W E, Jr, Retherford R C, Phys Rev, **72**, 241
H, тонкая структура
240 Miller P H, Proc IRE, **35**, 252
Шумы кристаллического детектора
241 Montgomery C G, Technique of Microwave Measurements, MIT Radiation Laboratory Series, Vol 11, New York (См перевод Техника измерений на сантиметровых волнах, Советское радио, М, 1949)
242 Mumford W W, Proc IRE, **35**, 160
Направленные ответвители
243 Nielsen H H, Dennison D M, Phys Rev., **72**, 86L, 1101.
NH_3, аномалии
244 Nierenberg W A, Ramsey N F, Phys Rev, **72**, 1075.
NaCl, NaBr, NaJ, молекулярные пучки
245 Pierce J R, Shepherd W G, Bell Syst Techn Journ, **26**, 460.
Отражательные клистроны
246 Pond T A, Cannon W F, Phys Rev, **72**, 1121L.
NH_3, эффект насыщения

247 Pound R V, Proc IRE, **35**, 1405
Стабилизация частоты клистронов
248 Rideout V C, Proc IRE, **35**, 767
Стабилизация частоты клистронов
249 Ring H, Edwards H, Kessler M, Gordy W, Phys Rev, **72**, 1262
CH_3CN, CH_3NC
250 Roberts A, Nucleonics, **1**, 10
Обзор по ядерным эффектам
251 Saxton J A, Rep Phys Soc London, Rep Met Soc, **1947**, 215
Поглощение в парах воды
252 Sherbin L E, Electronics, **20**, 122
Некоторые данные о волноводах
253 Smith W V, Phys Rev, **71**, 126L
Определение спина по интенсивностям
254 Smith W V, Carter R L, Phys Rev, **72**, 638L
NH_3, эффект насыщения
255 Smith W V, Garcia de Quevedo J L, Carter R L, Bennett W S, Journ Appl Phys, **18**, 1112.
Стабилизация частоты клистрона
256 Strandberg M W P, Kyhl R, Wentink T, Hillger R E, Phys Rev, **71**, 326L Errata Phys Rev, **71**, 639L
NH_3
257 Talpey R G, Goldberg H, Proc IRE, **35**, 965
Стандарт частоты
258 Tolansky S, High Resolution Spectroscopy, London (См перевод С Толанский, Спектроскопия высокой разрешающей силы, М, 1955)
259 Townes C H, Phys Rev, **71**, 909L
Квадрупольные моменты q
260 Townes C H, Holden A N, Bardeen J, Merritt F R, Phys Rev, **71**, 644L Errata 829L
Br, Cl, N, моменты
261 Townes C H, Holden A N, Merritt F R, Phys Rev, **71**, 64L, 479A.
Линейные молекулы
262 Townes C H, Holden A N, Merritt F R, Phys Rev, **72**, 513, 740A
Линейные молекулы отношения масс, l удвоение
263 Townes C H, Merritt F R, Phys Rev, **72**, 1266L, **73**, 1249A
Высокочастотный эффект Штарка
264 Van Vleck J H, Phys Rev, **71**, 413
O_2
265 Van Vleck J H, Phys Rev, **71**, 425
H_2O
266 Van Vleck J H, Phys Rev, **71**, 468A
Квадрупольная связь в молекулах типа симметричного волчка
267 Watts R J, Williams D, Phys Rev, **71**, 639L, **72**, 157A, 263
NH_3, квадрупольная связь
268 Watts R J, Williams D, Phys Rev, **72**, 1122L
Спектроскоп с двойной модуляцией
269 Watts R J, Williams D, Phys Rev, **72**, 980L
Спектроскоп с молекулярной модуляцией электрическим полем.
270 Weidner R. T, Phys Rev, **72**, 1268L
JCl
271 Williams D, Phys Rev, **72**, 974L
NH_3

1948

272 Ландау Л, Лифшиц Е, Теория поля, М—Л, 1948
273 Bardeen J, Townes C H, Phys. Rev, **73**, 97
Сверхтонкая структура молекул (Т).

274 Bardeen J, Townes C H, Phys Rev, **73**, 647 Errata, Phys Rev, **73**, 1204
Квадрупольная сверхтонкая структура во втором порядке
275 Bleaney B, Rep Progr Phys, **11**, 178 (1946—1947)
Обзор
276 Bleaney B, Loubser J H N, Nature, **161**, 522L
NH_3, уширение, обусловленное давлением
277 Bleaney B, Penrose R P, Proc Phys Soc, London, **60**, 83.
Эффект насыщения
278 Bleaney B, Penrose R P, Proc Phys Soc, **60**, 540
NH_3, уширение, обусловленное давлением
279 Bragg J K, Phys Rev, **74**, 533
Квадрупольная сверхтонкая структура в асимметричных молекулах (T)
280 Carter R L, Smith W V, Phys Rev, **73**, 1053, **74**, 123A
Эффект насыщения
281 Coates R J, Rev Sci Instr, **19**, 586
Дифракционные решетки для миллиметровых волн
282 Coles, Donald K, Phys Rev, **14**, 1194L
CH_3OH
283 Collins G B, Microwave Magnetrons, MIT Radiation Laboratory Series, Vol 6, New York
284 Crain C M, Phys Rev, **74**, 691
Диэлектрические постоянные газов
285 Cunningham G L, Le Van W I, Gwinn W D, Phys Rev, **74**, 1537L
Этиленоксид
286 Culshaw W, Proc Phys Soc, **61**, 562
Сверхвысокочастотный интерферометр Майкельсона
287 Dailey B P, Rusinow K, Shulman R. G, Townes C H, Phys. Rev, **74**, 1243A
AsF_3
288 Dumond J W M, Cohen E R, Rev Mod Phys, **20**, 82
Обзор физических постоянных
289 Edgell W F, Roberts A, Journ Chem Phys, **16**, 1002L
CF_3CH_3
290 Fano U, Journ Res Natl Bur Stand, **40**, 215
Эффект Штарка при наличии сверхтонкой структуры
291 Foley H M, Phys Rev, **73**, 259L
Уширение, обусловленное давлением (T)
292 LeBot, Jean, Journ Phys Rad, **9**, 1D, Freymann M, Freymann R, 29D, Freymann M, Freymann R, Jean, LeBot, 45D
Обзор
293 Gilliam O R, Edwards H D, Gordy W, Phys Rev, **73**, 635L
CH_3J, JCN, сверхтонкая структура
294 Ginsburg N, Phys Rev, **74**, 1052
H_2O, D_2O, инфракрасный спектр
295 Golden S, Journ Chem Phys, **16**, 78
Вращательная энергия асимметричного волчка (T)
296 Golden S, Journ Chem Phys, **16**, 250, Errata, **17**, 586L
Вращательная энергия асимметричного волчка (T)
297 Golden S, Wentink T, Hillger R, Strandberg M W. P, Phys Rev, **73**, 92
H_2O, эффект Штарка
298 Golden S, Wilson E B, Jr, Journ Chem Phys, **16**, 669
Эффект Штарка в молекулах типа асимметричного волчка (T)
299 Gordy W, Rev Mod Phys, **20**, 668
Обзор

300 Gordy W, Ring H, Burg A B, Phys Rev, **74**, 1191L Errata **75**, 208L
B^{10}, B^{11}, ядерные моменты
301 Gordy W, Simmons J W, Smith A G, Phys Rev, **74**, 243, 1246A
CH_3Cl, CH_3Br, CH_3J
302 Hamilton D R, Knipp J K, Kuper J B H, Klystrons and Microwave Triodes, MIT Radiation Laboratory Series, Vol 7, New York
303 Henderson R S, Phys Rev, **74**, 107L. Errata **74**, 626
NH_3, сверхтонкая структура
304 Henderson R S, Van Vleck J H, Phys Rev **74**, 106L
Тонкая структура многоатомных молекул.
305 Herman H, Coates R J, N R L Rep R-3223
Техника миллиметровых волн
306 Herman R C, Shaffer W H, Journ Chem Phys, **16**, 453
Вращательно колебательные взаимодействия в многоатомных молекулах.
307 Hershberger W D, Journ Appl Phys, **19**, 411, Phys Rev., **73**, 1249A.
Чувствительность спектроскопа с молекулярной электрической модуляцией.
308 Hershberger W D, Norton L E, RCA Rev, **9**, 38.
Стабилизация частоты по линиям поглощения
309 Husten B F, Lyons H, Trans AIEL, Part 1, **67**, 321
Частотные измерения в сверхвысокочастотном диапазоне
310 Jablonski A, Phys Rev, **73**, 258L
Уширение, обусловленное давлением (T)
311 Jauch J M, Phys Rev, **74**, 1262A
NH_3, сверхтонкая структура (T)
312 Jen C K, Phys Rev, **73**, 1248A, **74** 1246A, 1396
NH_3, CH_3Cl, SO_2, эффект Зеемана
313 Jen C K, Journ Appl Phys, **19**, 649
Диэлектрические проницаемости газов
314 Karplus R, Phys Rev **73**, 1027
Высокочастотная модуляция
315 Karplus R, Phys Rev, **73** 1120L
NH_3, эффект насыщения
316 Karplus R, Phys Rev, **74**, 223
Эффект насыщения
317 Karplus R, Journ Chem Phys, **16**, 1170
Вращательная энергия молекул (T)
318 Karplus R, Schwinger J, Phys Rev, **73**, 1020
Эффект насыщения (T)
319 Kessler M, Gordy W, Phys Rev, **74**, 354A.
Сверхвысокочастотный спектрометр
320 Klinger H H, Funk und Ton, **2**, 135
Обзор по миллиметровым волнам
321 Klinger H H, Funk und Ton, **2**, 183
Обзор по сверхвысоким частотам
322* Л Ландау, Е Лифшиц, Квантовая механика, М — Л
323 Lamont H R L, Phys Rev, **74**, 353L
Атмосферное поглощение на 6 *мм*
324 Lamont H R L, Proc Phys Soc, **61** 562
Атмосферное поглощение на 6 *мм*
325 Mizushima M, Phys Rev, **74**, 705L
NH_3, уширение, обусловленное давлением (T)
326 Montgomery C G, Dicke R H, Purcell L M, Principles of Microwave Circuits, MIT Radiation Laboratory Series,, Vol 8, New York (См перевод Техника измерений на сантиметровых волнах, Советское радио, М, 1949)
327 Mott N P, Sneddon I N, Wave Mechanics and Its Applications London
328 Newton R R, Thomas J H, Journ Chem Phys, **16**, 310
Инверсия NH_3 (Г)

329. Nierenberg W. A., Rabi I. I., Slotnick M., Phys. Rev., **73**, 1430; **74**, 1246A.
Эффект Штарка при наличии сверхтонкой структуры.
330. Pollard E. C., Sturtevant J. M., Microwaves and Radar Electronics, New York.
331. Pound R. V., Microwave Mixers, MIT Radiation Laboratory Series, Vol. 16, New York. (См. перевод: Смесители сантиметрового диапазона, Советское радио, М., 1950.)
332. Quevedo J. L., Smith W. V., Journ. Appl. Phys., **19**, 831.
Стабилизация частоты по линиям поглощения.
333. Raev A., Annuaire Univ. Sofia, Fac. Sci., Livre, **1**, **45**, 303.
Обзор.
334. Ragan G. L., Microwave Transmission Circuits, MIT Radiation Laboratory Series, Vol. 9, New York. (См. перевод: Линии передачи сверхвысоких частот, Советское радио, 1952.)
335. Richards P. I., Snyder H. S., Phys. Rev., **73**, 269L.
Эффект насыщения (T).
336. Roberts A., Phys. Rev., **73**, 1405L.
C^{14} в OCS.
337. Sharbaugh A. H., Phys. Rev., **74**, 1870L.
SiH_3Cl.
338. Shulman R. G., Dailey B. P., Townes C. H., Phys. Rev., **74**, 846L.
Этиленоксид.
339. Simmons J. W., Gordy W., Phys. Rev., **73**, 713; **74**, 123A.
NH_3; сверхтонкая структура.
340. Skinner H. A., Journ. Chem. Phys., **16**, 553L.
Структура метилгалоидов.
341. Smith A. G., Ring H., Smith W. V., Gordy W., Phys. Rev., **73**, 633.
JCN, N_2O; сверхтонкая структура.
342. Smith A. G., Ring H., Smith W. V., Gordy W., Phys. Rev., **74**, 370, 123A.
ClCN, BrCN, JCN.
343. Smith D. F., Phys. Rev., **74**, 506L.
NH_3; уширение, обусловленное давлением.
344. Snyder H. S., Richards P. I., Phys. Rev., **73**, 1178.
Эффект насыщения (T.).
345. Strandberg M. W. P., Phys. Rev., **74**, 1245A.
D_2O.
346. Strandberg M. W. P., Wentink T., Hillger R. E., Wannier G. H., Deutsch M. L., Phys. Rev., **73**, 188L.
HDO; эффект Штарка.
347. Torrey H. C., Whitmer C. A., Crystal Rectifiers, MIT Radiation Laboratory Series, Vol. 15, New York. (См. перевод: Кристаллические детекторы, Советское радио, М., 1950.)
348. Townes C. H., Foley H. M., Low W., Phys. Rev., **76**, 1415L.
Ядерные квадрупольные моменты (T).
349 Townes C. H., Geschwind S., Phys. Rev., **74**, 626L.
S^{33} в OCS.
350. Townes C. H., Geschwind S., Journ. Appl. Phys., **19**, 795L.
Чувствительность спектроскопа.
351. Townes C. H, Holden A. N., Merritt F. R., Phys. Rev., **74**, 1113.
OCS, ClCN, BrCN, JCN.
352 Townes C. H., Merritt F. R., Wright B. D., Phys. Rev., **73**, 1334, 1249A.
JCl.
353. Trischka J. W., Phys. Rev., **74**, 718.
CsF; сверхтонкая структура.

354 Trischka J W, Phys Rev, **76**, 1365
CsF, молекулярный пучок
355 Tuller W G, Galloway W C, Zaffarano F P., Proc IRE **36**, 794.
Стабилизация частоты клистрона
356 Turner T E, Thesis, McGill University
CH_2Cl_2, CH_2Br_2
357 Unterberger R R, Smith W V, Rev Sci Instr, **19**, 580
Стандарт частоты в сверхвысокочастотном диапазоне
358 Watts R J, Pietenpol W J, Rogers J D, Williams D, Phys Rev, **74**, 1246A
Эффект насыщения
359 Wesson L G, Tables of Electric Dipole Moments, Cambridge, Mass
360 Weidner R T, Phys Rev, **73**, 254L
JCl
361 Weingarten I R, Thesis, Columbia University
NH_3, при высоком давлении
362 Wick G C, Phys Rev, **73**, 51
Магнитные взаимодействия в молекулах
363 Witmer E E, Phys Rev, **74**, 1247A, 1250A
Асимметричный волчок (T)
364* Калинин В И, Генерирование дециметровых и сантиметровых волн, М, 1948
365 Sanderson R T, Vacuum Manipulation of Volatile Compounds, New York

1949

366 Anderson P W, Phys Rev, **75**, 1450L
NH_3, уширение, обусловленное давлением (T)
367 Anderson P W, Phys Rev, **76**, 647, 471A
Уширение вследствие давления (T)
368 Anderson P W, Thesis, Harvard
Уширение вследствие давления (T)
369 Bak B, Knudsen E S, Madsen E, Phys Rev, **75**, 1622L
C_6H_5Br, C_2H_5OH, $(CH_3)_2CO$, CH_3NO_2
370 Beard C I, Dailey B P, Journ ACS, **71**, 929
CH_3NCS, CH_3SCN
371 Benedict W S, Phys Rev, **75**, 1317A
Центробежное возмущение
372 Beringer R, Castle J G, Jr, Phys Rev, **75**, 1963L
O_2, эффект Зеемана
373 Beringer R, Castle J G, Jr, Phys Rev, **76**, 868L
NO эффект Зеемана
374 Bianco D, Matlack G, Roberts A, Phys Rev, **76**, 473A
OCS, CH_3Cl
'75 Birks J B, Journ Brit Inst Rad Eng, **9**, 10
Обзор по сверхвысоким частотам
376 Bitter F, Phys Rev, **76**, 833
Резонансная модуляция
377 Bragg J K, Golden S, Phys Rev, **75**, 735
Сверхтонкая структура в молекулах асимметричного волчка
378 Bragg J K, Sharbaugh A H, Phys Rev, **75**, 1774L
CH_2O
379 Burgess J S, Phys Rev, **76**, 1267L
Инфракрасный спектр дейтерированного аммиака
380*. Волькенштейн М В, Ельяшевич М А, Степанов Б И, Колебания молекул, М—Л, 1949

381. Carrara N., Lombardini P., Cine R., Sacconi L., Nuovo Cimento, 6, 552.
Инверсия NH_3.
382. Cohen V. W., Koski W. S., Wentink T., Jr., Phys. Rev., **76**, 703L.
S^{35} и OCS.
383. Coles D. K., Hughes R. H., Phys. Rev., **76**, 178A.
N_2O.
384. Coles D. K., Hughes R. H., Phys. Rev., **76**, 858L.
CF_3Cl.
385. Crawford M. F., Schawlow A. L., Phys. Rev., **76**, 1310.
Атомная сверхтонкая структура.
386. Cunningham G. L., Boyd A. W., Gwinn W. D., Le Van W. I., Journ. Chem. Phys., **17**, 211L.
Этиленоксид.
387. Dailey B. P., Anal. Chem., **21**, 540.
Химический анализ методом радиоспектроскопии.
388. Dailey B. P., Mays J. M., Townes C. H., Phys. Rev., **76**, 136L, 472A.
CH_3Cl, SiH_3Cl, GeH_3Cl.
389. Dailey B. P., Minden H., Shulman R. G., Phys. Rev., **75**, 1319(A).
CH_3CF_3.
390. Davis L., Feld B. T., Zabel C. W., Zacharias J. R., Phys. Rev., **76**, 1076.
Сверхтонкая структура атомарного Cl.
391. Edwards H. D., Gilliam O. R., Gordy W., Phys. Rev., **76**, 196A.
CH_3OH, CH_3NH_2.
392. Gilbert D. A., Roberts A., Griswold P. A., Phys. Rev., **76**, 1723L [см. также **77**, 742A (1950)].
FCl.
393. Gilliam O. R., Edwards H. D., Godry W., Phys. Rev., **75**, 1014; **76**, 195A.
CH_3F, CHF_3, PF_3.
394. Golay M. J. E., Rev. Sci. Instr., **20**, 816.
Инфракрасный детектор.
395. Golden S., Bragg J. K., Journ. Chem. Phys., **17**, 439.
Асимметричный волчок (T).
396. Goldstein J. H., Bragg J. K., Phys. Rev., **75**, 1453L.
Сверхтонкая структура винилхлорида.
397. Gordy W., Gilliam O. R., Livingston R., Phys. Rev., **75**, 443.
Магнитные моменты J^{127}, J^{129}.
398. Hainer R. M., Cross P. C., King G. W., Journ. Chem. Phys., **17**, 826.
Асимметричный волчок (T).
399. Hedrick L. C., Rev. Sci. Instr., **20**, 781.
Генератор прямоугольных импульсов.
400. Hicks B. L., Ossofsky E., Jones R. N., Ballistics Res. Lab., Tech. Not 130.
Свободные радикалы.
401. Hughes H. K., Phys. Rev., **76**, 1675.
Эффект Штарка в сильных полях.
402. Jen C. K., Phys. Rev., **75**, 1319A; **76**, 1494.
NH_3N_2O; эффект Пашена—Бака.
403. Jen C. K., Phys. Rev., **76**, 471A.
H_2O, HDO; магнитные эффекты.
404. Karplus R., Sharbaugh A. H., Phys. Rev., **75**, 889L. Errata: 1441.
CH_3Cl; эффект Штарка.
405. Knight G., Feld B. T., MIT Research Lab., Rep. 123; Phys. Rev., **74**, 354A (1948).
Сверхтонкая структура в молекулах типа асимметричного волчка (T).

406. Kusch P., Phys. Rev., **75**, 887.
Li^6; молекулярная сверхтонкая структура.
407. Lamb W. E., Jr., Skinner M, Phys Rev, **75**, 1325
He^+; тонкая структура.
408. Lassettre E. N., Dean L. B., Jr., Journ Chem Phys., **17**, 317.
Молекулярные квадрупольные моменты
409. Lawrance R. B., Research Lab. Electronics, MIT, Prog Rep, January 15.
Сверхтонкая структура в H.
410. Lenard A, Tables for Calculation of Stark and Zeeman effects, Department of Physics, State University of Iowa.
411. Lengyel B. A., Proc. IRE, **37**, 1242.
Сверхвысокочастотный интерферометр.
412. Lengyel B. A., Simmons A.J., N. R. L. Rep., 3562
Сверхвысокочастотный интерферометр
413. Lew H., Phys. Rev., **76**, 1086.
Сверхтонкая структура атомарного Al.
414. Lines A. W., T. R. E. J., July, 1949, p. 1.
Обзор по миллиметровым волнам.
415. Livingston R, Gilliam O. R., Gordy W., Phys. Rev., **76**, 149L.
J^{129} в CH_3J.
416. Loubser J. H. N., Townes C. H., Phys. Rev., **76**, 178A.
Гармоники магнетрона от 1,5 до 2 *мм*.
417. Low W, Townes C. H., Phys. Rev., **75**, 1319A; **76**, 1295.
Эффект Штарка в молекулах типа симметричного волчка (T).
418. Low W., Townes C. H., Phys. Rev.,**75**, 529L, 1318A.
O^{17} и S^{36} в OCS.
420. Margenau H., Phys. Rev., **76**, 121, 585A.
NH_3; уширение, обусловленное давлением (T).
421. Margenau H., Phys. Rev., **76**, 1423.
NH_3; уширение, обусловленное давлением (T).
422. Matossi F., Phys. Rev., **76**, 1845.
Уширение, обусловленное давлением в инфракрасной области.
423. McAfee K. B., Jr., Hughes R. H., Wilson E. B., Jr., Rev. Sci. Instr., **20**, 821.
Спектроскоп с электрической молекулярной модуляцией.
424. Millman G.H., Raymond R. C., Journ. Appl. Phys., **20**, 413L.
Поглощение при высоких давлениях.
425. Mizushima M., Journ. Phys. Soc. Jap., **4**, 191.
Теория NH_3.
426. Moore C. E., Atomic Energy Levels, Natl. Bur. Stand. Circ., 467.
427. Mulliken R. S., Rieke C. A., Orloff D., Orloff H., Journ. Chem. Phys., **17**, 510L.
Обменные интегралы.
428. Nielsen H. H., Phys. Rev., **75**, 1961L.
l-удвоение (T).
429. Pietenpol W. J., Rogers J. D., Phys. Rev., **76**, 690L.
CH_2Br_2.
430. Pippard A. B., Journ. Sci. Instr., **26**, 296.
Сверхвысокочастотный интерферометр.
431. Roberts A., Beers Y., Hill A. G., MIT Research Lab. Electronics, Tech. Rep. 120.
Сверхтонкая структура атомарного Cs.
432. Roberts A., Edgell W. F., Journ. Chem. Phys., **17**, 742L; Phys. Rev., **76**, 178A.
CF_2CH_2.
433. Robinson D. Z., Journ. Chem. Phys., **17**, 1022.
Структура HCl (T).

434. Schiff L. I., Quantum Mechanics, New York. (См. перевод: Шиффф Л., Квантовая механика, М., 1957.)
435. Sharbaugh A. H., Bragg J. K., Madison T. C., Thomas V. G., Phys. Rev., **76**, 1419L.
SiH_3Br.
436. Sharbaugh A. H., Madison T. C., Bragg J. K., Phys. Rev., **76**, 1529L.
Инверсия NH_3.
437. Sharbaugh A. H., Mattern J., Phys. Rev., **75**, 1102L.
CH_3Br.
438. Simmons J. W., Phys. Rev., **76**, 686L.
CD_3Cl, CD_3J.
439. Smith A. G., Gordy W., Simmons J. W., Smith W. V., Phys. Rev., **75**, 260.
Техника миллиметровых волн от 3 до 5 *мм*.
440. Smith W. V., Unterberger R. R., Journ. Chem. Phys., **17**, 1348L.
$CHCl_3$.
441. Strandberg M. W. P., Journ. Chem. Phys., **17**, 901.
HDO.
442. Strandberg M. W. P., Meng C. Y., Ingersoll J. G., Phys. Rev., **75**, 1524.
O_2.
443. Strandberg M. W. P., Pearsall C. S., Weiss M. T., Journ. Chem. Phys., **17**, 429L.
$H_3B^{10}CO$.
444. Strandberg M. W. P., Wentink T., Jr., Hill A. G., Phys. Rev., **73**, 1249A; **75**, 827.
OCSe.
445. Strandberg M. W. P., Wentink T., Jr., Kyhl R. L., Phys. Rev., **75**, 270. OCS.
446 Stutt C. A., MIT Research Lab. Electronics, Techn. Rep. 105.
Синхронный детектор.
447. Townes C. H., Aamodt L. C., Phys. Rev., **76**, 691L.
Cl^{36} в ClCN.
448. Townes C. H., Dailey B. P., Journ. Chem. Phys., **17**, 782; Phys. Rev., **74**, 1245A.
Квадрупольная связь (Т).
449. Townes C. H., Mays J. M., Dailey B. P., Phys. Rev., **76**, 700L, 137A.
Ge, Si; ядерные моменты.
450. Trischka J. W., Phys. Rev., **76**, 1365.
CsF; молекулярный пучок.
451. Van Vleck J. H., Margenau H., Phys. Rev., **76**, 1211, 585A.
Уширение, обусловленное давлением (Т).
452. Westenberg A. A., Goldstein J. H., Wilson E. B., Jr., Journ. Chem. Phys., **17**, 1319; Phys. Rev., **76**, 472A.
HCCCl.

1950

453. Антенны сантиметровых волн, Советское радио.
454. Allen P. W., Sutton L. E., Acta Cryst., **3**, Part 1, 46.
Таблицы молекулярных структур из дифракции электронов.
455. Amble E., Dailey B. P., Journ. Chem. Phys., **18**, 1422L.
HN_3.
456. Anderson P. W., Phys. Rev., **80**, 511.
NH_3; уширение, обусловленное давлением вследствие диполь-квадрупольного взаимодействия.
457. Autler S. H., Townes C. H., Phys. Rev., **78**, 340A.
Резонансная модуляция.

458. Baird D. H., Fristrom R. M., Sirvetz M. H., Rev. Sci. Instr., **21**, 881L.
Ячейки спектроскопа с молекулярной модуляцией.
459. Bak B., Knudsen E. S., Madsen E., Rastrup-Andersen J., Phys. Rev., **79**, 190L.
CH_2CO.
460. Bak B., Sloan R., Williams D., Phys. Rev., **80**, 101L.
SCSe.
461. Barriol J., Journ. Phys. Rad., **11**, 52.
Эффект Штарка (T).
462. Beard C. I., Dailey B. P., Journ. Chem. Phys., **18**, 1437; Phys. Rev., **75**, 1318A, Errata: **19**, 975L (1951).
HNCS.
463. Beringer R., Castle J. G., Jr., Phys. Rev., **78**, 581, 340A.
NO.
464. Bernstein H. J., Journ. Chem. Phys., **18**, 1514L.
NOCl.
465. Bersohn R., Journ. Chem. Phys., **18**, 1124L.
Теория квадрупольной связи трех ядер.
466. Birnbaum G., Phys. Rev., **77**, 144L.
NH_3; дисперсия.
467. Bleaney B., Loubser J. H.N., Proc. Phys. Soc., **63A**, 483.
NH_3, CH_3Cl, CH_3Br при высоких давлениях.
468. Bragg J. K., Madison T. C., Sharbaugh A. H., Phys. Rev., **77**, 148L. Errata: 571L.
CH_2CFCl.
469. Burkhalter J. H., Anderson R. S., Smith W. V., Gordy W., Phys. Rev., **77**, 152L; **79**, 224A, 651.
O_2; тонкая структура.
470*. Магнетроны сантиметрового диапазона, Советское радио, М.
471. Casimir H. B. G., Ned. Tijdschr. Natuurk., **16**, 198.
Теория сверхтонкой структуры.
472. Castle J. G., Jr., Beringer R., Phys. Rev., **80**, 114L.
NO_2.
473. Coester F., Phys. Rev., **77**, 454.
Теория эффектов Штарка и Зеемана.
474. Coles D. K., Advances in Electronics, **2**, 299.
Обзор.
475. Coles D. K., Good W. E., Hughes R. H., Phys. Rev., **79**, 224A.
CH_3CN.
476. Cornwell C. D., Journ. Chem. Phys., **18**, 118L.
C_2H_3Br, B_2H_5Br.
477. Crain C. M., Rev. Sci. Instr., **21**, 456.
Показатель преломления атмосферы.
478. Crawford B. L., Jr., Mann D. E., Ann. Rev. Phys. Chem., **1**, 151.
Обзор.
479. Culshaw W., Proc. Phys. Soc., **B63**, 939.
Интерферометр Майкельсона.
480. Epprecht G. W., Zs. angew. Math. Phys., **1**, 138.
Диэлектрические проницаемости газов.
481. Eshbach J. R., Hillger R. E., Jen C. K., Phys. Rev., **78**, 339A; **80**, 1106.
Магнитный момент ядра S^{33}.
482. Essen L., Froome K. D., Proc. Phys. Soc., **B64**, 862.
Диэлектрические проницаемости газов.
483. Fletcher E. W., Cooke S. P., Cruft Laboratory O. N. R. Rep., 64.
Стандарт частоты.
484. Freymann M. R., L'Onde electrique, **30**, 416.
Обзор.

485. Geschwind S., Minden H., Townes C. H., Phys. Rev., **78**, 174L; **79**, 226A.
OCSe; свойства ядер.
486. Gilliam O. R., Johnson C. M., Gordy W., Phys. Rev., 7[illegible] 140.
Спектроскопия в диапазоне от 2 до 3 *мм*.
487. Girdwood B. M., Canad. Journ. Res., **28**, 180.
CH_3OH.
488. Goldstein J. H., Bragg J. K., Phys. Rev., **78**, 347A.
Асимметричные молекулы с квадрупольной связью.
489. Good W. E., Proc. Natl. Elec. Conf., **6**, 29.
Техника эксперимента.
490. Gordy W., Ring H., Burg A. B., Phys. Rev., **75**, 1325A; **78**, 512.
BH_3CO.
491. Gordy W., Sheridan J., Phys. Rev., **79**, 224A.
Метилгалоиды ртути.
492. Grabner L., Hughes V., Phys. Rev., **79**, 819.
KF; молекулярный пучок.
493. Griffing V., Journ. Chem. Phys., **18**, 744.
Эффект насыщения.
494. Hartz T. R., van der Ziel A, Phys. Rev., **78**, 473L.
Двойная прямоугольная модуляция.
495. Henry A. F., Phys. Rev., **79**, 213A, **80**, 396.
O_2; эффект Зеемана (T).
496. Henry A. F., Phys. Rev., **80**, 549.
O_2; эффект Зеемана и сверхтонкая структура (T).
497. Herman R. C, Shaffer W. H., Journ. Chem. Phys., **18**, 1207.
Колебательно-вращательное взаимодействие в молекулах типа $X_2Y_2Z_2$.
498. Hershberger W. D., Norton L. E., Journ. Frankl. Instr., **249**, 359.
Стабилизация частоты.
499*. Кристаллические детекторы, Советское радио, М.
500. Herzberg G., Spectra of Diatomic Molecules, New York. (См. перевод: Герцберг Г., Спектры и строение двухатомных молекул, М., 1949.)
501. Holstein T., Phys. Rev., **79**, 744L.
Уширение, обусловленное давлением (T).
502. Howard R. R., Smith W. V., Phys. Rev., **77**, 840L.
Уширение, обусловленное давлением; температурная зависимость.
503. Howard R. R., Smith W. V., Phys. Rev., **79**, 128, 225A.
Диаметры соударений.
504. Hughes V., Grabner L., Phys. Rev., **79**, 314.
RbF; молекулярные пучки.
505. Hughes V., Grabner L., Phys. Rev., **79**, 829.
Двухатомные молекулы; теория молекулярных пучков.
506. Jones L. C., Phys. Rev., **77**, 741A.
Уширение, обусловленное давлением.
507. Jones L. H., Shoolery J. N., Shulman R. G., Yost D. M., Journ. Chem. Phys., **18**, 990L.
HNCO.
508. Kessler W., Ring H., Trambarulo R., Gordy W., Phys. Rev., **79**, 54.
CH_3CN, CH_3NC.
509. Kisliuk P., Townes C. H., Phys. Rev., **78**, 347A; Journ. Chem. Phys., **18**, 1109. PCl_3, $AsCl_3$.
510. Kisliuk P., Townes C. H., Journ. Res. Natl. Bur. Stand., **44**, 611.
Таблицы линий поглощения.
511. Klages G., Experientia, **6**, 321.
Обзор.

512 Kusch P, Prodell A G, Phys Rev, **79**, 1009
H и D, сверхтонкая структура
513 Lamb W E, Jr, Retherford R C, Phys Rev, **79** 549
Тонкая структура атомарного H
514 Lamb W E, Jr, Skinner M, Phys Rev, **78**, 539
He^+, тонкая структура
515 Lamont H R L, Wave Guides, 3d ed, London
516 Lide D R, Coles D K, Phys Rev, **80**, 911L
CH_3SiH_3
517 Loubser J H N, Klein J A, Phys Rev, **78**, 348A
ND_3, миллиметровые волны
518 Low W, Townes C H, Phys Rev, **79**, 198A, **80**, 608
Массы ядер
519 Low W, Townes C H, Phys Rev, **79**, 224A
OCS OCSe, резонанс Ферми
520 Lyons H, Journ. Appl. Phys, **21**, 59L
Делители частоты
521 Ламповые усилители, Советское радио, M
522 Maier W, Zs Elektrochem, **54**, 521
Обзор
523 Margenau H, Bloom S, Phys Rev, **79**, 213A
Теория уширения, обусловленного давлением
524 Margenau H, Henry A, Phys Rev, **78**, 587
Теория NO
525 Matlack G, Glockler G, Bianco D R, Roberts A, Journ Chem Phys, **18**, 332
CH_3Cl
526 McAfee K B, Jr, Phys Rev, **78**, 340A
NO_2
527 Minden H T, Mays J M, Dailey B P, Phys Rev, **78**, 347A
CH_3SiF_3
528 Mizushima M, Res Chem Phys, **29**, 25
Уширение, обусловленное давлением (T)
529 Morgan H W Keilholtz G W, Smith W V, Southern A L., O R N L Rep Y 621
ClCN, изотопический анализ
530 Mulliken R S, Journ ACS **72** 4493
Теория химической связи
531 Murphy J, Raymond R C, Journ Appl Phys **21** 1064
Диэлектрические проницаемости газов
532 Nielsen H H, Phys Rev, **77**, 130
CH_3CN, CH_3NC, *l* удвоение
533 Nethercot A H, Ph D Thesis, University of Michigan
Искровой генератор миллиметровых волн
534 Nethercot A H, Peters C W, Phys Rev **79** 225A
NH_3, ширина инфракрасных линий
535 Nielsen H H, Phys Rev, **78**, 296L
OCS, HCN, *l*-удвоение
536 Nielsen H H, Phys Rev, **78**, 415
Центробежное растяжение
537 Nierenberg W A, Phys Rev, **80**, 1102L
Сверхтонкая структура, молекулярные пучки
538 Pietenpol W J, Rogers J D, Williams D., Phys. Rev, **78**, 480L.
Асимметричные волчки
539 Pierce J R, Physics Today, **3**, 24
Обзор по миллиметровым волнам.

540. Pierce J. R., Travelling Wave Tubes, New York. (См. перевод: Пирс Дж., Лампа с бегущей волной, Советское радио, М., 1952.)
541. Pryce M. H. L., Phys. Rev., **77**, 136.
Резонансная модуляция.
542. Rainwater J., Phys. Rev., **79**, 432.
Ядерные квадрупольные моменты.
543. Ramsey N. F., Phys. Rev., **78**, 221.
Молекулярные квадрупольные моменты.
544. Ramsey N. F., Phys. Rev., **78**, 699.
«Химические» эффекты, магнитная сверхтонкая структура.
545. Rogers J. D., Cox H. L., Braunschweiger P. G., Rev. Sci. Instr., 21 1014.
Измерения частоты.
546. Rouse A. G., Bushkovitch A. V., Jones L. C., Potter C. A., Sullivan W. F., Phys. Rev., **78**, 347A.
Уширение и сдвиг, обусловленные давлением.
547. Senatore S. J., Phys. Rev., **78**, 293L.
POF_3.
548. Sharbaugh A. H., Rev. Sci. Instr., **21**, 120.
Спектроскоп с молекулярной модуляцией.
549. Sharbaugh A. H., Pritchard B. S., Madison T. C., Phys. Rev., **77**, 302.
CF_3Br.
550. Sharbaugh A. H., Pritchard B. S., Thomas V. G., Mays J. M., Dailey B. P., Phys. Rev., 79, 189L.
GeH_3Br, SiH_3Br.
551. Sharbaugh A. H., Thomas V. G., Pritchard B. S., Phys. Rev., **78**, 64L.
SiH_3F.
552. Shaull J. M., Proc. IRE, **38**, 6.
Стандарты частоты.
553. Sheridan J., Gordy W., Phys. Rev., **77**, 292L.
CF_3Br, CF_3J, CF_3CH_3.
554. Sheridan J., Gordy W., Prys. Rev., **77**, 719L.
SiF_3H, SiF_3CH_3, SiF_3Cl, SiF_3Br.
555. Sheridan J., Gordy W., Phys. Rev., **79**, 224A.
CH_3CCBr.
556. Sheridan J., Gordy W., Phys. Rev., **79**, 513.
NF_3.
557. Shulman R. G., Dailey B. P., Townes C. H., Phys. Rev., **75**, 472A, **78**, 145.
Дипольные моменты.
558. Shulman R. G., Townes C. H., Phys. Rev., **77**, 421L; **78**, 347A.
OCS, HCN; переходы *l*-удвоения.
559. Shulman R. G., Townes C. H., Phys. Rev., **75**, 1318A; **77**, 500.
OCS; эффект Штарка.
560. Simmons J. W., Anderson W. E., Phys. Rev., **80**, 338.
CH_3Cl, CH_3Br, CH_3J, JCN; центробежное возмущение.
561. Simmons J. W., Anderson W. E., Gordy W., Phys. Rev., **77**, 77. Errata [см. также 86, 1055 (1952)].
HCN.
562. Simmons J. W., Swan W. O., Phys. Rev., **80**, 289L.
CH_3Br.
563. Smith D. F., Tidwell M., Williams D. V. P., Phys. Rev., **77**, 420L.
BrF.

564. Smith D. F., Tidwell M., Williams D. V. P., Phys. Rev., **79**, 1007L.
BrCl.
565. Smith W. V., Howard R. R., Phys. Rev., **76**, 473A; **79**, 132.
Молекулярные квадрупольные моменты.
566. Smythe W. R., Static and Dynamic Electricity, 2d ed., New York. (См. перевод: Смайт В., Электростатика и электродинамика, М., 1954.)
567. Southern A. L., Morgan H. W., Keilholtz G. W., Smith W. V., Phys. Rev., **78**, 629A.
Изотопический анализ.
568. Sternheimer R., Phys. Rev., **80**, 102.
Теория квадрупольной связи.
569. Takahashi I., Okaya A., Ogawa T., Hashi T., Mem. College Science, Univ. Kyoto, **A26**, 113.
Радиоспектроскоп.
570. Tomassini M., Nuovo Cimento, **7**, 1.
NH_3.
571. Torkington P., Journ. Chem. Phys., **18**, 407.
Внутреннее вращение.
572. Townes C. H., Dailey B. P., Phys. Rev., **78**, 346A.
Квадрупольная связь и ионный характер связи.
573. Trambarulo R., Gordy W., Phys. Rev., **79**, 224A.
CD_3NC, CD_3CN.
574. Trambarulo R., Gordy W., Journ. Chem. Phys., **18**, 1613.
CH_3CCH.
575. Unterberger R. R., Trambarulo R., Smith W. V., Journ. Chem. Phys., **18**, 565L.
$CHCl_3$.
576. Weiss M. T., Strandberg M. W. P., Lawrance R. B., Loomis C. C., Phys. Rev., **78**, 202.
B^{10}; спин.
577. Wells A. F., Structural Inorganic Chemistry, Oxford.
578. Westenberg A. A., Wilson E. B., Jr., Journ. ACS, **72**, 199.
CHCCN.
579. Whiffen D. H., Quart. Rev., **4**, 131.
Обзор вращательных спектров.
580. Williams J. Q., Gordy W., Journ. Chem. Phys., **18**, 994.
Третичные галоиды бутила.
581. Williams J. Q., Gordy W., Phys. Rev., **79**, 225A.
$CHBr_3$, PBr_3.
582. Wilson E. B., Jr., Farad. Soc. Disc. **9**, 108.
Обзор.
583. Knudsen M., Theory of Gases, London, New York.
584. Dushman S., Scientific Foundations of High Vacuum Technique, New York.

1951

585. Amble E., Phys. Rev., **83**, 210A.
α-триоксиметилен.
586. Anderson R. S., Johnson C. M., Gordy W., Phys. Rev., **83**, 1061.
O_2; 2,5 *мм*.
587. Anderson W. E., Sheridan J., Gordy W., Phys. Rev., **81**, 819.
GeF_3Cl.
588. Anderson R. S., Smith W. V., Gordy W., Phys. Rev., **82**, 264L.
O_2; ширина линий.
589. Anderson W. E., Trambarulo R., Sheridan J., Gordy W., Phys. Rev., **82**, 58.
CF_3CCH.

590. A s l a k s o n C. I., Trans. Am. Geophys. Union, **32**, 813.
Скорость распространения сверхвысокочастотного излучения.
591. B a r r o w R. F. et al., Données spectroscopiques concernant les molécules diatomiques, Paris.
592. B e r i n g e r R., C a s t l e J. G., Jr., Phys. Rev., **81**, 82.
O_2.
593. B i r n b a u m G., Phys. Rev., **82**, 110L.
Коэффициент преломления атмосферы.
594. B i r n b a u m G., K r y d e r S. J., L y o n s H., Journ. Appl. Phys., **22**, 95.
Диэлектрическая проницаемость газов.
595. B u r k h a r d D. G., D e n n i s o n D. M., Phys. Rev., **84**, 408.
CH_3OH.
596. C a r l s o n R. O., L e e C. A., F a b r i c a n d B. P., Phys. Rev., **85**, 784.
TlCl.
597. C o l e s D. K., G o o d W. E., B r a g g J. K., S h a r b a u g h A. H., Phys. Rev., **82**, 877.
NH_3; эффект Штарка.
598. C o l l i n s T. L., N i e r A. O., J o h n s o n W. H., Jr., Phys. Rev., **84**, 717.
Массы для A порядка 40.
599. C o r n w e l l C. D., O. N. R. Rep., lowa State, January 1, 1951.
C_2H_3Br.
600. C o s t a i n C. C., Phys. Rev., **82**, 108L.
NH_3.
601. C r a b l e G. F., S m i t h W. V., Journ. Chem. Phys., **19**, 502L.
SO_2.
602. C u n n i n g h a m G. L., Jr., B o y d A. B., M y e r s R. J., G w i n n W. D., Le V a n W. I., Journ. Chem. Phys., **19**, 676.
Окись этилена, этиленсульфид.
603. D a y h o f f E. S., Rev. Sci. Instr., **12**, 1025L.
Управление частотой клистрона.
604. D e H e e r J., Phys. Rev., **83**, 741.
Теория l-удвоения.
605. D e u t s c h M., Phys. Rev., **82**, 455L.
Позитроний .
606. D i c k i n s o n W. C., Phys. Rev., **81**, 717.
«Химические эффекты», магнитный резонанс.
607. E s s e n L., F r o o m e K. D., Proc. Phys. Soc., **B64**, 862.
Диэлектрические проницаемости воздуха и отдельных его компонент.
608. E w e n H. I., P u r c e l l E. M., Phys. Rev., **83**, 881A; Nature, **168**,356.
Излучение межзвездного водорода.
609. F r e y m a n n R., Physica, **17**, 328.
CH_3CH_2Cl.
610. F r i e d b u r g H., P a u l W., Naturwiss., **38**, 159.
Фокусировка молекулярных пучков.
611. G e s c h w i n d S., Thesis, Columbia University.
Радиоспектроскопия высокой разрешающей силы.
612. G e s c h w i n d S., G u n t h e r-M o h r R., Phys. Rev., **81**, 882L; **82**, 346A.
Массы Ge, Si, S.
613. G e s c h w i n d S., G u n t h e r-M o h r R., T o w n e s C. H., Phys. Rev., **81**, 288L; **82**, 343A.
Отношение квадрупольных моментов Cl^{35} и Cl^{37}.
614. G o b a u G., Proc. IRE, **39**, 319.
Распространение поверхностных волн.
615. G o k h a l e B. V., S t r a n d b e r g M. W. P., Phys. Rev., **82**, 327A; **84**, 844L,
O_2; ширина линий.
616. G o k h a l e B. V., J o h n s o n H. R., S t r a n d b e r g M. W. P., Phys. Rev., **83**, 881A.
Разрыв L-связи.

617. Good W. E., Coles D. K., Gunther-Mohr G. R., Schawlow A. L., Townes C. H., Phys. Rev., 83, 880A.
NH_3; сверхтонкая структура.
618. Gordy W, Journ. Chem. Phys., **19**, 792.
Интерпретация квадрупольной связи.
619. Gorter C. J., Physica, **17**, 169.
Спектроскопия на радиочастотах. Обзор.
620. Goszini A., Nuovo Cimento, 8, 361.
Диэлектрические проницаемости газов.
621. Grabner L., Hughes V., Phys. Rev., **82**, 561.
Пучки молекул, совершающих два квантовых перехода.
622. Greenhow C., Smith W. V., Journ. Chem. Phys., **19**, 1298.
N_2, O_2; квадрупольные моменты молекул.
623. Gunther-Mohr G. R., Geschwind S., Townes C. H., Phys. Rev., **81**, 289L. Поляризация ядер.
624. Hedrick L. C., Rev. Sci. Instr., **22**, 537L.
Генератор прямоугольных импульсов.
625. Hill R. M., Smith W. V., Phys. Rev., **82**, 451L.
Квадрупольные моменты молекул.
626. Hillger R. E., Strandberg M. W. P., Phys. Rev., **82**, 327A; **83**, 575
HDS; центробежное возмущение.
627. Honerjäger R., Naturwiss., **38**, 34.
Обзор.
628. Hughes R. H., Instruments, **24**, 1352.
Аналитические применения.
629. Hughes R. H., Good W. E., Coles D. K., Phys. Rev., **84**,, 418 [см. также **77**, 741A (1950)].
CH_3OH.
630. Hurd F. K., Hershberger W. D., Phys. Rev., **82**, 95L.
CH_3SH.
631*. Генерирование колебаний специальной формы, Советское радио, М.
632. Jen C. K., Phys. Rev., **81**, 197
Магнитные моменты молекул.
633. Jen C. K., Physica, **17**, 378.
Магнитные моменты.
634. Johnson C. M., Gordy W., Livingston R., Phys. Rev., **83**, 1249L.
Cl^{36}; моменты.
635. Johnson C. M., Trambarulo R., Gordy W., Phys. Rev., **84**, 1178.
Радиоспектроскопия в диапазоне 2—3 *мм*
636. Johnson K. C., Proc. Inst. Elec. Engrs. London, Part III, **98**, 77.
Стабилизация частоты.
637. Kisliuk P., Townes C. H., Phys. Rev., **83**, 210A.
$AsCl_3$, $SbCl_3$.
638. Koch B., Ergeb. exakt. Naturw., **24**, 222.
Аппаратура. Обзор.
639*. Ландау Л., Лифшиц Е., Статистическая физика (классическая и квантовая), М.—Л., 1951.
640. Lamb W. E., Retherford R. C., Phys. Rev., **81**, 222.
Тонкая структура атомного водорода.
641. Lamont H. R. L., Physica, **17**, 446.
Стабилизация частоты.
642. Lawrance R. B., Strandberg M. W. P., Phys. Rev., **83**, 363 [см. также **78**, 347A (1950)].
H_2CO; центробежное возмущение.
643. Leslie D. C. M., Phil. Mag., **42**, 37.
Теория уширения, обусловленного давлением.

644 Lide D R, Journ Chem Phys, 19, 1605
CH_3SnH_3
645 Lide D R, Jr, Coles D K, Phys Rev, 80, 911L
CH_3SiH_3, внутреннее вращение
646 Logan R A, Cote R E, Kusch P, Phys Rev, 85, 280
Молекулярные пучки Квадрупольное взаимодействие
647 Loomis C C, Strandberg M W P, Phys Rev, 81, 798
PH_3, AsH_3, SbH_3
648 Luce R G, Trischka J W, Phys Rev, 82 323A, 83, 851L
CsCl
649 Lyons H, Rueger L J, Nuckolls R G Kessler M Phys Rev., 81, 297A, 630
Дейтерированный аммиак
650 Magnuson D W, Journ Chem Phys, 19, 1614L
UF_6, диэлектрическая проницаемость
651 Magnuson D W, Journ Chem Phys, 19, 1071L, Phys Rev, 83, 485A
NOF, дипольный момент
652 Maier W, Ergeb exakt Naturw, 24, 275
Обзор.
653 Maier W, Landolt-Bornstein Tabellen, Aufl 6, Bd 1, T 2
Таблицы молекулярных констант
654 Margenau H, Phys Rev, 82, 156
Уширение, обусловленное давлением (T).
655 Marshall W. F, Electronics 24, 92.
Стандарт частоты.
656 Mays J M, Townes C H, Phys Rev, 81, 940.
Изотопы Ge
657 McAfee K. B, Jr, Phys Rev, 82, 971L.
NO_2
658 Miller S. L., Javan A, Townes C H, Phys Rev, 82, 454, 83, 200A.
Спин O^{18}.
659 Millman S, Proc IRE, 39, 1035
Клистроны миллиметрового диапазона.
660 Minden H. T, Dailey B P, Phys. Rev, 82, 338A
CH_3CF_3, CH_3SiF_3, заторможенное вращение
661 Mizushima M, Phys Rev, 83, 94, Physica, 17, 453A Errata Phys Rev, 84, 363.
Уширение, обусловленное давлением (T)
662 Mizushima J, Ito T, Journ Chem Phys, 19, 739
Теория квадрупольной связи трех ядер
663 Muller C A, Oort J N, Nature, 108, 357
Межзвездный водород
664 Newell G, Jr, Dicke R H, Phys. Rev, 81, 297A, 83, 1064L
Уменьшение допплеровской ширины
665 Nielsen H H, Physica, 17, 432
l удвоение
666 Nielsen H H, Rev. Mod Phys, 23, 90
Вращательно колебательные термы
667 Nierenberg W. A, Phys Rev, 82, 932
Молекулярные пучки, взаимодействие спин—орбита
668 Nuckolls R G, Rueger L J, Lyons H, Phys Rev, 83, 880.
ND_3
669 Post E J, Pit H F, Proc IRE, 39, 169
Стабилизированный кварцевый генератор

670 Potter C A, Bushkovitch A V, Rouse A G, Phys. Rev, 82, 323A, 83, 987.
NH_3, уширение, обусловленное давлением.
671 Pierce J R, Electronics, 24, 66
Миллиметровые волны Обзор
672 PoynterR L, O N R Rep, Iowa State, January 1, 1951.
H_2CCHJ
673 Ramsey N F, Phys Rev, 87, 1075
Магнитные эффекты при колебании и вращении
674 Reesor G E, Canad Journ Phys, 29, 87
Поглощение в возбужденном H
675 Rogers J D, Pietenpol W J, Williams D, Phys. Rev., 77, 741A, 82, 323A, 83, 431
NOCl
676 Rogers J D, Williams D, Phys Rev, 82, 131A.
HN_3
677 Rogers J D, Williams D, Phys Rev, 83, 210A
HCOOH
678 Rogers T F, Phys Rev, 83, 881A
Форма линий
679 Roubine E, Rev Techn C F T H, 16, 21
Спектроскоп с электрической молекулярной модуляцией.
680 Rueger L J, Lyons H, Nuckolls R G, Rev. Sci Instr, 22, 428L.
Высокотемпературная «штарковская» ячейка
681 Sawyer K A, Kierstead J D, MIT Res Lab Electr Techn, Rep., 188.
ND_2H
682 Schuster N A, Rev Sci Instr, 22, 254.
Фазовый детектор
683 Shaw T M, Windle J J, Journ Chem Phys, 19, 1063
CH_3SH
684 Sheridan J, Gordy W, Journ Chem Phys, 19, 965
Производные трифторсилана
685 Shimoda K, Nishikawa T, Journ Phys Soc Jap, 6, 512.
Сверхтонкая структура атомарного Na
686 Shimoda K, Nishikawa T, Journ Phys Soc Jap, 6, 516.
Спектроскоп с магнитной молекулярной модуляцией.
687 Shoolery J N, Sharbaugh A H, Phys Rev, 82, 95L.
OCS, HNCO, H_2CO, CHF_3, дипольные моменты
688 Shoolery J N, Shulman R G, Sheehan W F, Jr, Schomaker V, Yost D M, Journ Chem Phys, 19, 1364, Phys Rev, 82, 323A
CF_3CCH
689 Shoolery J N, Shulman R G, Yost D M, Journ Chem Phys, 19, 250
HNCO, HNCS
690 Sirvetz M H, Journ Chem Phys, 19, 938
SO_2
691 Sirvetz M H, Journ Chem Phys, 19, 1609.
Фуран
692 Smith D F, Tidwell M, Williams D V P, Senatore S. J., Phys Rev, 83, 485A.
CF_2O.
693 Southern A L, Morgan H W, Keilholtz G W, Smith W.V., Anal Chem, 23, 1000
Определение изотопов N и C
694 Swartz J C, Trischka J W, Phys Rev, 88, 1085
LiF; молекулярный пучок
694a Tables Relating to Mathien Functions, New York.

695 T a l l e y R M , N i e l s e n A H , Journ Chem Phys , **19**, 805
C_2D_2, колебание и вращение
696 T o w n e s C H , Journ Appl Phys , **22**, 1365
Стабилизация частоты
697 T o w n e s C H , Physica, **17**, 354
Свойства ядер
698 T r i s c h k a J , Journ Chem Phys , **20**, 1811L
LiF, молекулярный пучок
699 V a n V l e c k J H , Phys Rev , **83**, 880A
NH_3, сверхтонкая структура (T)
700 V a n V l e c k J H , Rev Mod Phys , **23**, 213, Phys Rev , **82**, 320A
Взаимодействие моментов количества движения
701 W e b e r J , Phys Rev , **83**, 881A, 1058L
Уширение, обусловленное давлением
702 W e b e r J , L a i d l e r K J , Journ Chem Phys , **19**, 381L
Кинетический обмен NH_3—D_2
703 W e b e r J , L a i d l e r K J , Journ Chem Phys , **19**, 1089
Кинетический обмен NH_3—D_2
704 W e i s s M T , S t r a n d b e r g M W P , Phys Rev , **81**, 286L, **82**, 326A
Дейтерированный аммиак
705 W e i s s M T , S t r a n d b e r g M W P , Phys Rev , **83**, 567
Дейтерированный аммиак
706 W e n t i n k T , Jr , K o s k i W S , C o h e n V W , Phys Rev , **81**, 296A, 948 [см также **77**, 742A (1950)]
Масса S^{35}
707 W i l s o n E B , Jr , Ann Rev Phys Chem , **2**, 151
Обзор
708* Ламповые схемы измерения времени, Советское радио, М
709* Теория следящих систем, ИЛ

1952

710. A m b l e E , M i l l e r S L , S c h a w l o w A L , T o w n e s C H , Journ. Chem Phys , **20**, 192L [см также Phys Rev , **82**, 328A (1951)]
ReO_3Cl
711 A n d e r s o n P W , Phys Rev , **86**, 809L
Уширение, обусловленное давлением (T)
712 A n d e r s o n J R , Trans Instruments and Meas Conf , Stockholm, 5
Генератор прямоугольных импульсов
713 A n d e r s o n R S , S m i t h W V , G o r d y W , Phys Rev , **87**, 561
O_2, уширение, обусловленное давлением
714 Annual Review of Nuclear Science, Vol 1, Stanford, Calif
Моменты ядер Обзор
715 A r t m a n J O , G o r d o n J P , Phys Rev , **87**, 227A
O_2, уширение, обусловленное давлением
716 B a k B , Trans Instruments and Meas Conf , Stockholm, 8
Обзор
717 B e a r d C I , B i a n c o D R , Journ Chem Phys , **20**, 1488L
D_2O
718 B e r i n g e r R , R a w s o n E B , Phys Rev , **86**, 607A
NO, Λ-удвоение
719 B e r i n g e r R , R a w s o n E B , Phys Rev , **87**, 228A
Эффект Зеемана у водорода
720 B e r i n g e r R , Ann N Y Acad Sci , **55**, 814
Эффект Зеемана у парамагнитных газов
721 B i e d e n h a r n L C , B l a t t J M , R o s e M E , Rev Mod Phys , **24**, 249
Таблицы коэффициентов Рака

722. Birnbaum G., Chatterjee S. K., Journ. Appl. Phys., 23, 220.
H_2O; диэлектрическая проницаемость.
723. Birnbaum G., Bussey H. E., Larson R. R., Trans. IRE Prof. Group on Antennas and Propagation, № 3, 74.
Коэффициент преломления атмосферы.
724. Bloom S., Margenau H., Phys. Rev., 85, 717A.
Уширение, обусловленное давлением (T).
725. Bolef D. I., Zeiger H. J., Phys. Rev., 85, 799.
$Rb^{87}F$, $Rb^{87}Cl$; молекулярный пучок.
726. Carlson R. O., Lee C. A., Fabricand B. P., Phys. Rev., 85, 784.
TlCl; молекулярный пучок.
727. Boyd D. R. J., Thompson H. W., Spectrochim. Acta, 5, 308.
HBr; инфракрасные спектры.
728. Cohen V. W., Ann. N. Y. Acad. Sci., 55, 904.
Определение моментов радиоактивных ядер.
729. Costain C. C., Sutherland G. B. B. M., Phys. Chem., 56, 321.
Инверсия (T).
730. Deutsch M., Brown S. C., Phys. Rev., 85, 1047.
Позитроний.
731. Duchesne J., Journ. Chem. Phys , 20, 1804.
Квадрупольная связь (T).
732. Duchesne J., Nuovo Cimento, 9, Suppl. 3, 270.
Сравнение инфракрасного излучения и радиоволн.
733 Dailey B. P., Ann. N. Y. Acad. Sci., 55, 915.
Заторможенное вращение. Обзор.
734. Eshbach J. R., Hillger R. E., Strandberg M. W. P., Phys. Rev., 85, 532.
Магнитный момент S^{33}.
735. Eshbach J. R., Strandberg M. W. P., Phys. Rev., 82, 327A; 85, 24.
Молекулярные g-факторы.
736. Eshbach J. R., Strandberg M. W. P., Rev. Sci. Instr., 23, 623.
Аппаратура для наблюдения эффекта Зеемана.
737. Essen L., Froome K. D., Nuovo Cimento, 9, Suppl. 3, 277.
Коэффициент преломления воздуха.
738. Fristrom R. M., Journ. Chem. Phys., 20, 1; Phys. Rev., 85, 717A.
SO_2F_2.
739. Froome K. D., Proc. Roy. Soc., 213, 123.
Сверхчастотные измерения c.
740. Frosch R. A., Foley H. M., Phys. Rev., 88, 1337.
Молекулярная магнитная сверхтонкая структура.
741. Gabriel W. F., Proc. IRE, 40, 940.
Стабилизация частоты.
742. Geschwind S., Gunther-Mohr G. R., Silvey G., Phys. Rev., 83 209A; 85, 474.
O^{17} в OCS.
743. Geschwind S., Ann. N. Y. Acad. Sci., 55, 751.
Спектроскопия высокой разрешающей силы. Обзор.
744. Ghosh S. N., Trambarulo R., Gordy W., Journ. Chem. Phys., 20, 605; Phys. Rev., 87, 172A.
CHF_3, $CHCl_3$, CH_3CF_3.
745. Gilbert D. A., Phys. Rev., 85, 716A.
Cl^{36} в CH_3Cl.
746. Golay M. J. E., Proc. IRE, 40, 1161.
Миллиметровые волны.
747. Gordy W., Physics Today, 7, 5.
Популярный обзор.

748 Gordy W, Ann N Y Acad Sci, 55, 774
Миллиметровые волны.
749 Справочник по волноводам, Советское радио, М
750 Hardy W A, Silvey G, Townes C H, Phys Rev, 85, 494L, 86, 608L.
Se^{79} в OCSe
751 Harrick N J, Ramsey N F, Phys Rev, 88, 228
H_2, радиочастотный спектр.
752 Hawkins N J, Cohen V W, Koski W S, Journ Chem Phys, 20, 528L.
POF_3, PSF_3
753 Hogan C L, Bell Syst Techn Journ, 31, 1
Применение ферритов
754 Hrostowski H J, Myers R J, Pimentel G C, Journ Chem Phys. 20, 518L
Пентаборан
755 Hughes J V, Armstrong H L, Journ Appl Phys, 23, 501
Диэлектрическая проницаемость воздуха
756. Hughes R H, Phys Rev, 85, 717A
O_3.
757 Hughes R H, Ann N Y Acad Sci, 55, 872
Химический анализ
758 Ince C R S, Journ Appl Phys, 23, 1408L
Атомные часы
759. Javan A, Grosse A V, Phys Rev, 87, 227A
MnO_3F
760 Javan A, Townes C H, Phys Rev, 86, 608A
JCN, аномальная сверхтонкая структура
761. Jen C K, Borghausen J W B, Stanley R W, Phys Rev, 85, 717A.
Молекулярный g фактор
762 Jen C K, Ann. N Y Acad Sci, 55, 822
Эффект Зеемана. Обзор.
763 Johnson C M, Slager D M, Phys Rev, 87, 677L
OCS, уширение, обусловленное давлением
764. Johnson H R, Phys Rev, 85, 764A
Теория спектроскопа
765. Johnson H R, Strandberg M W P, Journ Chem Phys, 20, 687; Phys Rev, 82, 327
CH_2CO
766 Johnson H R, Strandberg M W P, Phys Rev, 85, 503L
Спектроскоп с молекулярным пучком.
767 Johnson H R, Strandberg M W P, Phys Rev, 86, 811L.
Уширение вследствие соударений со стенками
768 Jones L C, Bushkovitch A V, Potter C A, Rouse A G, Phys. Rev, 87, 227A
Уширение, обусловленное давлением
769 Kagarise R E, Rix H D, Rank D H, Journ Chem Phys, 20, 1437
HCN, инфракрасный спектр.
770 Karplus R, Klein A, Phys. Rev, 86, 257
Теория позитрония
771 Kisliuk P, Thesis, Columbia University
Галоидные соединения N, P, As, Sb, CH_3HgCN, $P(CN)_3$
772 Kisliuk P, Silvey G A, Journ Chem Phys, 20, 517.
CF_3SF_5
773 Kisliuk P, Townes C H, Natl Bur Stand Circ 518.
Таблицы сверхвысокочастотных спектров
774 Kivelson D, Wilson E B, Jr, Journ Chem Phys, 20, 1575, Phys Rev, 87, 214A.
Теория центробежного возмущения асимметричного волчка

775 Klein J A Loubser J H N Nethercot A H, Townes C H, Rev Sci Instr, **23**, 78
Аппаратура диапазона 1—3 *мм*
776 Kolsky H G, Phipps T. E., Ramsey N F Silsbee H B Phys Rev, **87**, 395
H_2 и D_2, радиочастотный спектр
777 Kojima S, Tsukada K Hagiwara S Mizushima M Ito I Journ Chem Phys, **20**, 804
$CHBr_3$
778 Lamb W E, Retherford R C Phys Rev 86, 1014
Тонкая структура водорода
779 Lamont H R I, Hickinl M Brit Journ Appl Phys 3 182
Стабилизация частоты с помощью линии поглощения
780 Lide D R Journ Chem Phys, **20** 1761
Смесь асимметричных волчок интенсивности
781 Lide D R, Journ Chem Phys, **20** 1812I [см также Errata 21 571 (1953)]
CH_3NH_2
782 Lide D R Jr, Journ ACS, **74**, 3548, Phys Rev, 87, 227A
CH_2F_2
783 Logan R A, Cote R L, Kusch P Phys Rev, **86**, 280
eqQ для щелочных галоидов
784 Lord R C, Merrifield R E, Journ Chem Phys, **20**, 1348
Вращательно-колебательные спектры симметричных волчков
785 Lyons H, Ann N Y Acad Sci, **55**, 831
Стандарты частоты
786* Отражательные клистроны, Советское радио, М
787 Magnuson D W, Journ Chem Phys, **20**, 229
ClF_3, диэлектрическая проницаемость
788 Massey I T, Bianco D R Phys Rev 85, 717A
H_2O_2
789 Mays J M Dailey B P Journ Chem Phys 20 1695
Молекулы типа XYH_3
790 Mays J M, Ann N Y Acad Sci, **55**, 789
Высокие температуры, свободные радикалы Обзор
791 Miller S L, Aamodt L C, Dousmanis G, Townes C H, Kraitchman J, Journ Chem Phys, **20**, 1122, Phys Rev, **82**, 327A
CH_3Cl, CH_3Br, CH_3J
792 Minden H T, Journ Chem Phys, **20**, 1964
CH_3CF_3, статистические веса
793 Mockler R, Bailey J H, Gordy W, Phys Rev 87, 172A
$HSiCl_3$, CH_3SiCl_3
794 Morgan H W Goldstein J H, Journ Chem Phys, **20**, 1981L
CH_2CHCN
795 Myers R J, Gwinn W D Journ Chem Phys, **20**, 1420
CH_2Cl_2
796 Nethercot A H Klein J A, Townes C H, Phys Rev, 86, 798I
HCN
797 Nethercot A H, Klein J A, Loubser J H N, Townes C H, Nuovo Cimento, 9, Suppl **3**, 358
Спектроскопия в диапазоне 1—2 *мм*
798 Nielsen H H, Journ Chem Phys, **20** 1955
Структура AsH_3 Инфракрасный спектр
799 Nielsen H H, Journ Chem Phys, **20**, 759L
Структура PH_3, AsH_3 SbH_3 Инфракрасный спектр
800 Nuckolls R G Rueger L J, Phys Rev, 85, 731A
Синхронный детектор

801 Prodell A G, Kusch P, Phys Rev, 88, 184
Пучок атомарного H, сверхтонкая структура
802 Rank D H, Journ Chem Phys, 20, 1975L
Молекулярные константы, инфракрасные спектры
803 Rank D H, Ruth R P Vander Sluis J L, Phys Rev, 86, 799L
Измерение комбинированным методом радиоспектроскопии и инфракрасной спектроскопии
804 Rawson I B, Beringer R, Phys Rev, 88 677I
Атомарный кислород, эффект Зеемана
805 Rogers J D, Williams D, Phys Rev, 86, 654A
HN_3, сверхтонкая структура
806 Rueger L J, Nuckolls R G, Rev Sci Instr, 23, 635
Ячейка спектроскопа с электрической молекулярной модуляцией
807 Schwarz R F, Phys Rev, 86 606A, Thesis Harvard University
Молекулярные g факторы
808 Sheridan J, Gordy W, Journ Chem Phys 20, 591
CF_3Br, CF_3J, CF_3CN
809 Sheridan J, Gordy W Journ Chem Phys, 20, 735
CH_3CCBr, CH_3CCJ
810 Silvey G, Hardy W A Townes C H Phys Rev, 87 236A.
JeCS.
811 Simmons J W, Goldstein J H Journ Chem Phys, 20, 122 [см также Phys Rev, 83, 485A (1951)]
CD_3Cl, CD_3Br, CD_3I
812 Sinton W M, Phys Rev, 86, 424L
Излучение Солнца в миллиметровом диапазоне
813 Smith D F, Magnuson D W Phys Rev, 87, 226A
NO_2F
814 Smith K Jr, Weintraub S N B S Rep, 1938
Коэффициент преломления воздуха
814a Smith W V, Ann N Y Acad Sci, 55, 891
Уширение, обусловленное давлением Обзор
815 Sternheimer R, Phys Rev, 86, 316, 595A
Теория магнитной сверхтонкой структуры
816 Stitch M L, Honig A, Townes C H, Phys Rev, 86, 607A
KCl, HCl.
817 Stitch M L, Honig A, Townes C H, Phys Rev, 86, 813L
NaCl, CsCl
818 Strandberg M W P, Ann N Y Acad Sci, 55, 808
Центробежное возмущение
819 Swartz J C, Tischka J W, Phys Rev 86, 606A, 88, 1085
LiF, молекулярные пучки
820 Tetenbaum S J, Phys Rev, 82 323A, 86, 440
BrCN, 6 *мм*
821 Tetenbaum S J, Phys Rev, 88, 772
OCS, N_2O, 6 *мм*
822 Thompson H W, Williams R L, Calloman H J, Spectrochim Acta, 5, 311.
HJ, инфракрасные спектры
823 Townes C H, Ann N Y Acad Sci, 55, 745
Краткий обзор
824 Townes C H, Dailey B P, Journ Chem Phys, 20, 35
Теория квадрупольной связи для твердых веществ
825 Twiss R Q, S F R L Tech Journ 2, 10
Генерирование миллиметровых волн

826 Van den Bosch J C, Bruin F, Nuovo Cimento, 9, Suppl 3, 238
Спектроскоп
827 Van den Bosch J C, Bruin F Nuovo Cimento, 9, Suppl 3, 245
Интерферометры
828 Van Kranendonk J, Thesis Amsterdam
Уширение, обусловленное давлением (Г)
829 Wang T C, Townes C H, Schawlow A L Holden A N, Phys. Rev, 86, 809
Cl^{35} и Cl^{37}, квадрупольный момент
830 Warner A W, Proc IRE, 40, 1030
Генераторы с кварцевой стабилизацией
831 Weatherly F L, Williams D, Phys Rev, 87 517, with Y Ting, 83, 210A (1951), with F R Manning, 85, 717A (1951)
HCN, DCN, *l* удвоение
832 Weatherly F I, Williams D, Journ Chem Phys, 20, 755L
Ацетон
833 Weston R E Jr, Sirvetz M H, Journ Chem Phys 20, 1820
PH_2D, PHD_2 колебательные частоты
834 Wilcox W S Goldstein J H, Journ Chem Phys, 20, 1656
Пирол
835 Wilcox E S, Goldstein J H, Simmons J W, Phys Rev, 87, 172.
Винилцианид
836 Williams Q, Cox J T, Gordy W, Journ Chem Phys, 20 1524
$CHBr_3$
837 Williams Q Sheridan J, Gordy W, Journ Chem Phys, 20, 164
POF_3 PSF_3 $POCl_3$ $PSCl_3$
838 Wilson E B Jr Ann N Y Acad Sci, 55 943
Структура молекул Обзор
839 Zeiger H J, Bolef D I, Phys Rev, 85, 788
FlCl, молекулярный пучок
840 Zieman C M, Journ Appl Phys, 23, 154L
Диэлектрические проницаемости газов

1953

843 Abragam A Van Vleck J H, Phys Rev, 92, 1448
O, эффект Зеемана (Т)
844 Anderson F Andersen J R Bak B, Bastiensen O, Risberg E, Smedvik L, Journ Chem Phys, 21, 373L
$(CH_3)_3CF$
845 Arendale W F, Fletcher W H, Journ Chem Phys, 21, 1898
CH_2CO
846 Artman J O, Gordon J P, Phys Rev, 90, 338A
O_2, уширение, обусловленное давлением
847 Bak B, Bruhn J, Rastrup Andersen J, Journ Chem Phys, 21, 752L.
SiD_3F
848 Bak B, Bruhn J, Rastrup Andersen J, Journ Chem Phys, 21, 753L.
SiD_3Cl
849 Bak B, Hansen I, Rastrup Andersen J, Journ Chem Phys, 21, 1612
CH_3CCCF_3
850 Bak B, Rastrup Andersen J, Journ Chem Phys, 21, 1305
Пиридин
851 Barrow R F, Caunt A D, Proc Roy Soc, A219, 120
Щелочные галоиды (ультрафиолетовые спектры)
852* Басов Н Г, Прохоров А М, ДАН СССР, 90, 1103
Определение спинов ядер

853. Beers Y, Weisbaum S, Phys Rev, 91, 1014L
HDO
854 Bedard F D Gallagher J J, Johnson C M, Phys Rev, 92, 1440
D_0 для CO
855 Benedict W S, Gailar N, I K Plyler, Journ Chem Phys, 21, 1301.
D_2O, инфракрасные спектры
856 Benedict W S, Gailar N Plyler L K, Journ Chem Phys, 21, 1302.
HDO, инфракрасные спектры
857 Benesch W, Elder T, Phys Rev 91, 308
Уширение, обусловленное давлением
858 Bird R, Mockler R C, Phys Rev, 91, 222A
CS
859 Birnbaum G Journ Chem Phys, 21, 57
H_2O, дисперсия на миллиметровых волнах
860 Birnbaum G, Maryott A A, Phys Rev, 89, 895A, 92, 270
ND_3, высокое давление
861 Birnbaum G, Maryott A A, Journ Chem Phys, 21, 1774
NH_3, уширение обусловленное давлением
862 Bloom S, Margenau H, Phys, 90, 791
Уширение, обусловленное давлением (I)
863 Brossel J, Cagnac B, Kastler A, Compt Rend, 237, 984
Атомный эффект Зеемана
864 Braunstein R, Frischka J W, Phys Rev, 90, 348A
LiF, I-J взаимодействие
865 Burke B F, Strandberg M W P, Phys Rev 90, 338A
Асимметричный волчок, эффект Зеемана
866 Burkhard D G, Journ Chem Phys, 21 1541
Теория заторможенного вращения
867 Burrus C A, Gordy W, Phys Rev, 92, 1437
NO и DJ
867a. Burrus C A, Gordy W, Phys Rev, 92, 274
H_2S
868 Chang T S, Dennison D M, Journ Chem Phys, 21, 1293
CH_3Cl, центробежное возмущение
869 Cox H L Jr, Rev Sci Instr, 24, 307
Синхронный детектор
870 Cox J T, Peyton P B, Jr, Gordy W, Phys. Rev, 91, 222L
CH_3F, CH_3CCH
871 Crawford H D, Journ Chem Phys, 21, 2099L
D_2O
872 Culshaw W, Proc Phys Soc, B66, 597
Интерферометр Фабри—Перо
873 Dailey B P, Phys Rev 90, 337A
Циклопропилхлорид
874 Danos M, Geschwind S, Phys Rev, 91, 1159.
Уширение, вследствие соударении со стенками
875 Danos M, Geschwind S, Lashinsky H, Van Trier A, Phys Rev, 92, 828L
Эффект Черенкова на сверхвысоких частотах
876 Dayhoff I. S., Triebwasser S., Lamb W. E, Phys Rev, 89, 106
Тонкая структура атомного H
877 Dehmelt H G, Phys Rev, 91, 313
Сера, квадрупольное взаимодействие
878 Dicke R H Phys. Rev, 89, 472
Ширина линии (T).
879 Ditchfield C R, Proc Inst Elec Eng London, Part III. 68, 365
Кристаллический смеситель миллиметрового диапазона.

880. Dousmanis G. C., Sanders T. M., Townes C. H., Zeiger H. J., Journ. Chem. Phys., **21**, 1416.
HNCS.
881. Du Mond J. W. M., Cohen E. R., Rev. Mod. Phys., **25**, 691.
Атомные константы.
882. Erlandsson G., Ark. f. Fys., **6**, Paper 45, 477; **7**, Paper 17, 189.
Фторбензол.
883. Erlandsson G., Ark. f. Fys., **6**, 69.
CH_3OH, CH_3NO_2.
884. Erlandsson G., Ark. f. Fys., **6**, 491.
HCOOH.
885. Essen L., Proc. Phys. Soc., **66B**, 189.
Коэффициент преломления H_2O, воздуха O_2, N_2, H_2, D_2, He.
886. Essen L., Proc. Inst. Elec. Eng., Part III, **100**, 19.
Коэффициент преломления воздуха.
887. Fabricand B. P., Carlson R. O., Lee C. A., Rabi J. J., Phys. Rev., **91**, 1403 KBr.
888. Ferguson R. C., Wilson E. B., Jr., Phys. Rev., **90**, 338 A.
SOF_2.
889. Feriglе S. M., Weber A., Am. Journ. Phys., **21**, 102.
Колебательно-вращательные спектры многоатомных молекул.
890. Ghosh S. N., Trambarulo R., Gordy W., Journ. Chem. Phys., **21**, 308; Phys. Rev., **87**, 172A.
Дипольные моменты NF_3, PF_3, POF_3, HCN, CH_3CN, CH_3NC, CH_3F, CH_3CCH, SiF_3H.
891. Гольдман И. И., ДАН СССР, **88**, 241.
Теория квадрупольной связи.
892. Gordy W., Journ. Chim. Phys., **50**, C114.
H_2O.
893. Gordy W., Smith W. V., Trambarulo R. F., New York. (См. перевод: Гордн В., Смит В., Трамбарулo Р., Радиоспектроскопия. М., 1955.)
894. Gozzini A., Polacco E., Compt. Rend., **237**, 1497.
Диэлектрические проницаемости газов.
895. Gorter C. J., Experimenta, 9, 161.
Обзор.
896. Hardy W. A., Silvey G., Townes C. H., Burke B. F., Strandberg M. W. P., Parker G. W., Cohen V. W., Phys. Rev., **92**, 1532.
$OCSe^{79}$.
897. Harrick N. J., Barnes R. G., Bray P. J., Ramsey N. F., Phys. Rev, **90**, 260.
H_2, D_2.
898. Hawkins W. B., Dicke R. H., Phys. Rev., **91**, 1008L.
Атомы Na.
899. Hedrick L. C., Rev Sci. Instr., **24**, 565.
Стандарты частоты.
900. Hicks B. L., Turner T. E., Widule W. W., Journ. Chem. Phys., **21**, 564L.
Теория асимметричных волчков.
901. Hill R. M., Gordy W., Phys. Rev., **91**, 222A.
O_2; зависимость ширины линии от температуры.
902. Hollander J. M., Perlman I., Seaborg G. T., Rev. Mod. Phys., **25**, 469.
Таблица изотопов.
903. Honig A., Stitch M. L., Mandel M., Phys. Rev., **92**, 901
CsF, CsCl, CsBr.
904. Huggins M. L., Journ. ACS, **75**, 4123.
Электроотрицательности.
905. Hughes R. H., Journ Chem. Phys., **21**, 959.
O_3.

906 Hughes V Lucker G, Rhoderick L, Weinreich G, Phys. Rev., 91 828
Атом He

907 Ivash I V Dennison D M, Journ Chem Phys 21, 1804, Phys. Rev., 89, 895A
CH_3OH

908 Javan A., Salvey G, Townes C H, Grosse A V, Phys Rev, 91, 222A.
Mn^{55}, Re^{185}, Re^{187}, квадрупольные моменты

909 Jen C K, Branco D R, Massey J. T, Journ Chem Phys, 21, 520
D_2O

910 Johnson R D Myers R J, Gwinn W D, Journ Chem Phys, 21, 1425L.
Эйнштейний

911 Jones L C, Bushkovitch A V, Potter C A, Rouse A G, Phys. Rev, 89, 895A.
Уширение обусловленное давлением

912 Keller F L, Nielsen A H, Phys Rev, 91, 235
DBr, инфракрасный спектр

913 Kendrick W M Turner J E, Ballistic Research Lab Rep. 660.
Спектроскоп

914 King W C, Gordy W, Phys Rev, 90, 319
OCS, миллиметровые длины волн

915 Kisliuk P Geschwind S, Journ Chem Phys, 21, 828
AsF_3

916 Kivelson D, Journ Chem Phys, 21 536
Теория асимметричного волчка

917 Kivelson D, Wilson L B Jr, Journ Chem Phys, 21, 1229, Phys Rev, 90, 338A.
Теория центробежного возмущения

918 Kivelson D, Wilson E B, Jr, Journ Chem Phys, 21, 1236.
Вычисление молекулярных параметров из вращательных постоянных (Т)

919 Klein J A, Nethercot A H, Phys Rev, 91, 1018L.
DJ

920 Klinger H H, Journ Frankl Inst, 256, 355
Радиоастрономия Обзор

921 Klinger H H Journ Frankl Inst, 256, 129
Сверхвысокие частоты Обзор

922 Kompfner R, Proc IRE, 41, 1602
Лампы миллиметрового диапазона

923* Косых ев К В, ЖЭТФ, 25, 509
Чувствительность радиоспектроскопов (Т)

924 Kratchman J Am Journ Phys, 21, 17–24
Определение структуры молекулы (Г)

925. Krishnaji, Swarup P, Journ Sci Ind Res, 12B, 1—3
NH_3, уширение обусловленное давлением

926 Krishnaji, Swarup P Zs f Phys 136, 374
NH_3, дисперсия

927 Krishnaji, Swarup P, Journ Appl Phys, 24, 1525
Поглощение в газах

928 Kusch P, Phys Rev, 29, 268
LiClLi, квадрупольное взаимодействие

929 Lee C A, Fabricand B P, Carlson R O, Rabi I. I., Phys Rev., 86, 607A, 91, 1395
KCl.

930 Livingston R, Benjamin B M, Cox J T, Gordy W., Phys. Rev., 92, 1271.
J^{131}, спин и квадрупольный момент

931 Ioubser J H N, Journ Chem Phys, 21 2231L.
CH_3COOH
932 Luce R G, Lirschka J W, Journ Chem Phys 21 105
CsCl, молекулярные пучки
933 McCulloh K E Pollnow G F, Journ Chem Phys, 21, 2082L.
Пиридин
934 Meier R, Ann d Phys, 12, 26
Субмиллиметровые волны
935 Miller S L, Townes C H, Phys Rev, 90, 537
O^{17} и O^{18} в O_2
936 Miller S I, Townes C H, Kotani M, Phys Rev, 90, 542, [см. также 86, 607A (1952)]
O_2, магнитная сверхтонкая структура
937. Mizushima M, Phys Rev, 91, 222A
$O_2(T)$
938 Mizushima M, Journ Chem Phys, 21, 1222, Phys Rev., 91, 464A.
Молекулы типа аллена (T)
939 Mizushima M, Journ Chem Phys, 21, 539
Эффект Штарка в сверхтонкой структуре асимметричного волчка.
940 Mizushima M, Venkateswarlu P, Journ Chem Phys, 21, 705, Phys. Rev, 89, 896A
Определение дипольного момента колебательных спектров
941 Mockler R C, Bailey J H, Gordy W Journ Chem Phys, 21, 1710.
$HSiCl_3$, CH_3SiCl_3, $(CH_3)_3SiCl$
942 Mockler R C Gordy W, Phys Rev, 91, 222A
$(CH_3)_3$ SiCl
943 Motz H, Thon W, Whitehurst R N Journ Appl Phys, 24, 826
Генерирование сверхвысоких частот
944 Muller N, Journ ACS 75, 860
CH_2FCl
945 Nethercot A H Javan A, Journ Chem Phys, 21, 363, Nethercot A H, Javan A Townes C H, Phys Rev 87, 226A (1952)
$C_8H_{13}Cl$, $C_8H_{13}Br$
946 Nielsen H H, Journ Chem Phys, 21, 142
Теория молекул типа XY_3
947 Nishikawa T, Shimoda K, Journ Phys Soc Jap, 8, 426
NH_3, инверсионный спектр
948 Nuckolls R G, Rueger L J, Lyons H, Phys Rev, 89, 1101
ND_3, инверсия
949 Obi S Y, Ishidzu T, Yanagawa S, Tanabe Y, Sato M, Ann Tokyo Astron Observatory, 3, 89
Таблицы коэффициентов Рака
950 Ochs S A, Cote R E, Kusch P, Journ Chem Phys 21, 459
NaCl, молекулярный пучок
951 Ogata K, Matsuda H, Phys Rev, 89, 27
Массы легких атомов
952* Осипов Б Д, ЖЭТФ, 25, 509
Стабилизация частоты
953 Posener D B, Strandberg M W P, Journ Chem Phys, 21 1401L
HDO
954 Potok H N, Journ Brit Inst Rad Eng, 13, 490
Искровые генераторы миллиметровых волн
955 Ramsey N F, Phys Rev, 89, 527L
Псевдоквадрупольный эффект
956 Ramsey N F, in Experimental Nuclear Physics, New York (См перевод: Рамзей Н, Экспериментальная ядерная физика, ИЛ, 1955)
Ядерные моменты Обзор

957 Ramsey N F, Phys Rev, **91**, 303
Взаимодействия ядер
958 Reich H J, Ordung P F, Krauss H L Skalnick J G Microwave Theory and Techniques, New York.
959 Robinson G W, Cornwell C D Journ Chem Phys **21** 1436
Теория сверхтонкой структуры для двух квадрупольных ядер
960 Robinson G W, Journ Chem Phys **21**, 1741
CCl_2O
961 Rowen J H, Bell Syst Techn Journ **32**, 1333
Применение ферритов на сверхвысоких частотах
962 Sanders T M, Schawlow A L, Dousmanis G C Townes C H, Phys Rev, **89**, 1158L
Радикал OH
963 Satomura S Mem Inst Sci Ind Res Osaka University **10** 34
964 Scheibe A, Zs angew Phys, **5** 307
Стандарты времени Обзор
965 Shaibaugh A H Heath G A, Thomas L F Sheridan J Nature, **171** 87
SiH_3J
966 Shimoda K Nishikawa I Journ Phys Soc Jap **8** 135 425
Метиламин
967 Sirvetz M E Weston R E Journ Chem Phys, **21** 898
PHD_2, PH D
968 Smith D F, Journ Chem Phys **21** 609 Phys Rev, **86** 608A
ClF_3
969 Smith E K, Weintraub S, Journ Res Natl Bur Stand **50** 39
Диэлектрическая проницаемость воздуха
970 Solimene N Dailey B P, Phys Rev, **91**, 464A
CH_3SH
971 Strandberg M W P, Microwave Spectroscopy, New York (См перевод Стрендберг М, Радиоспектроскопия, ИЛ 1956)
972 Свердлов Л М, ДАН СССР, 88 249
Теория изотопического сдвига
973 Tate P, Strandberg M W P, Phys Rev **91**, 464A
Высокотемпературный спектроскоп
974 Trambarulo R, Ghosh S N, Burrus C A Gordy W Journ Chem Phys, **21**, 851, Phys Rev **91**, 222A
O_3
975 Triebwasser S Dayhoff E S Lamb W E Phys Rev, **89**, 98
H, тонкая структура.
976 Turner T I, Flora V C, Kendrick W M, Hicks B I, Journ Chem Phys, **21**, 564, Phys Rev **90**, 338A
Этиленимин
977 Turner T E, Hicks B L Reitwiesner G Report 878, Ballistics Research Laboratory, Aberdeen, Md
Асимметричный волчок Таблицы
978 Van den Bosch J C, Bruin F Physica, **19**, 705
Объемный волномер
979 Van Kranendonk, J Thesis, Amsterdam
Уширение, обусловленное давлением (T)
980 Van Vleck J H in Quantum mechanical Methods in Valence Theory, Nat Acad Sci, 117
Уширение, обусловленное давлением (T)
981 Venkateswarlul, Mockler R C, Gordy W, Phys Rev, **91**, 222A, Journ Chem Phys, **21**, 1713.
$GeHCl_3$

982 Warner A W, Bell Lab Record, **31** 205
Кварцованные генераторы
983 Weber J, Trans Inst Rad Eng Prof Group on Electron Devices **3**, 1
Усиление на сверхвысоких частотах
984 Weber D Penner S, Journ Chem Phys **21** 1503.
NO, HCl HBr, ширина линии
985 Weinreich G Hughes V Phys Rev, **90**, 377A
He^3 молекулярный пучок
986 Weisbaum S Beers Y Herrmann G Phys Rev, **90**, 358A
HDO
987 Wessel G, Lew H Phys Rev **92** 641
Дефект молекулярного пучка
988 White R L Phys Rev **91**, 1014A
DCCCl, DCN квадрупольное взаимодействие ядра хлора.
989 White R L, Townes C H, Phys Rev **92** 1256
SiD_3F сверхтонкая структура
990 Wilcox W S, Bannock K C, DeMore W, Goldstein H, Journ Chem Phys **21** 563A
Эти данными
991 Yergin P I Lamb W E Jr Fitzworth L Novick R, Phys Rev, **90**, 377A
He^+, тонкая структура
992* Shimoda K, Journ Phys Soc Jap **8** 131.
Монохроматичность клистрона.

1954

994 Aamodt L C Fletcher P C Silvey G Townes C H, Phys. Rev **94**, 789A
$OCSe^-$
995 Althoff K, Krüger H, Naturwiss **41**, 368
Cs сверхтонкая структура $P_{3/}$ состояния
996 Artman J O, Gordon J P, Phys Rev, **96**, 1237
O
997* Autler S H, Townes C H, Phys Rev, **100**, 703 (1955)
Эффект Штарка в быстропеременных полях
998 Bak B, Hansen I, Rastrup Andersen J Journ Chem Phys, **22** 563A, 2013
Ширина
999 Baird D H, Bird G R Rev Sci Instr **25** 519
Измерение интенсивности
1000 Barnes R G, Smith W V, Phys Rev, **93**, 95
Постоянные квадрупольной связи атомов
1001 Barnes R G, Bray P J, Ramsey N F, Phys Rev, **94**, 893
H_2, магнитный момент
1002 Басов Н Г Прохоров А М, ЖЭТФ, **27**, 431
Молекулярные пучки
1003 Sterzer F, Journ Chem Phys, **22**, 2094A
CF_3J
1004 Beringer R, Heald M A, Phys Rev, **95**, 1474
Атомарный H
1005 Beringer R, Rawson I. B, Henry A. F., Phys Rev, **94**, 343
NO

1006 Bernstein R B, Cleveland F F, Voelz F F, Journ Chem Phys, 22 193
CH_3J, инфракрасный спектр
1007 Bird G R, Rev Sci Instr, 25, 324
Измерение интенсивности
1008 Bird G R, Phys Rev, 95 1686I
CH_3Cl, эффект насыщения
1009 Bird G R Townes C H, Phys Rev, 94, 1205
S квадрупольная связь
1010 Birnbaum G Maryott A A Phys Rev, 95 622A
Поглощение в сжатых газах
1011 Birnbaum G, Maryott A A, Wacker P F, Journ Chem Phys, 22, 1782I
CO, высокое давление
1012 Birnbaum G, Maryott A A, Journ Phys, 22 1457I
NH_3, зависимость ширины линии от температуры
1013 Bruin F, Proc K Ned Akad Wetensch B 56, 515
Интерферометры
1014 Burke B F Strandberg, M W P Cohen V W, Koski W S, Phys Rev, 93 193
S^{35}, магнитный момент
1015 Burkhard D G, Irvin J C, Tech Rep 2, University of Colorado
Теория заторможенного вращения
1016 Burrus C A Jache A, Gordy W Phys Rev, 95, 299A, 706
PH_3
1017 Burrus C A, Gordy W Phys Rev 93, 897
OCS, миллиметровые волны
1018 Collier R J, Phys Rev, 95, 1201
HCN, *l*-удвоение
1019 Collins J F, Johnson W H Jr Nier A O, Phys Rev, 94, 398
Масс-спектрограф
1020 Cornwell C D, Poynter R F, Journ Chem Phys 22, 1257I
Вращение
1021 Cox J Thomas W J, Gordy W, Phys Rev, 95 299A
CH_3Cl
1022 Daly N F Jr, Holloway J H Phys Rev 96, 529I
Ga^{69}, Ga^{71}, ядерные моменты
1023 Dehmelt H G Phys Rev, 99, 527 (1955)
Атомарный P
1024 Dailey B P, Townes C H, Journ Chem Phys, 23, 118 (1955)
Теория квадрупольной связи
1025 DeMore B B Wilcox W S, Goldstein J H, Journ Chem Phys, 22, 876
Пиридин
1026 Douglas A L, Møller C K Journ Chem Phys, 22, 275
N_2O, инфракрасный спектр
1027 Dousmanis G C, Phys Rev, 94 789A
OD
1028 Dousmanis G C, Phys Rev, 98, 1160
NO, сверхтонкая структура
1029* Ельяшевич М А, Изв АН СССР, сер физич, 18, № 6, 629
Обзор
1030 Erlandsson G, Journ Chem Phys, 22, 563L.
Циклопентанон
1031 Erlandsson G, Ark f Fys, 9, 399 (1955).
Фторбензол

1032 Erlandsson G, Ark f Fys, 8, 341
Хлорбензол
1033 Erlandsson G Journ Chem Phys **22**, 1152L
Бензонитрил
1034 Farlands J I, Brown J Wireless Eng, **31** 81
Интерферометр на миллиметровых волнах
1035 Feeny H Ingckner H Moser P Smith W V Journ Chem Phys **22** 79
Линейные молекулы уширение, обусловленное давлением
1036 Ferguson R C Journ ACS **76** 850
F_2OS
1037 Foley H M, Steinheimer R M Tycko D, Phys Rev **93**, 734
Теория квадрупольной связи
1038 Gallagher J J Bedard F D Johnson C M Phys Rev **93** 729
NO
1039 Geschwind S GuntherMohr G R Townes C H Rev Mod Phys, **26** 444
Измерения масс
1040 Gordon J P Zeiger H J, Townes C H Phys Rev **95** 282I Thesis Columbia University (1955)
NH_3, сверхтонкая структура, молекулярный генератор
1041 Gordy W, Journ Chem Phys, **22** 1276L
Теория квадрупольного взаимодействия и химической связи
1042 Gordy W, Journ Phys Radium, **15**, 521
Спектроскопия на миллиметровых волнах
1043 Gordy W, Journ Chem Phys, **22**, 1470I
Теория квадрупольной связи
1044 Gordy W, Burrus C A, Phys Rev, **93** 419
DBr
1045 Gordy W Sheridan J Journ Chem Phys, **22** 92
CH_3HgCl, CH_3HgBr
1046 Gross E P, Phys Rev, **94**, 1424A
Уширение, обусловленное давлением (T)
1047 Gunther-MohrG R, WhiteR L, SchawlowA L, GoodW F, ColesD K, Phys Rev, **94**, 1184 [см также Phys Rev, **83**, 880A (1951)]
NH_3, сверхтонкая структура
1048 Gunther-Mohr G R, Townes C H Van Vleck J H, Phys, Rev **94** 1191
NH_3, сверхтонкая структура
1049 Gunton R C, Ollom J F, Rexroad H N, Journ Chem Phys **22** 1942I
$(CH_3)_3SiF$
1050 Hardy W A, FletcherP, Suarez V, Rev Sci Instr, **25**, 1135I
Ячейка спектроскопа с молекулярной модуляцией
1051 Hardy W A, Silvey G, Phys Rev, **95**, 385
TeCS
1052 Heald M A Beringer R, Phys Rev, **96** 645
N
1053 Heath G A, Thomas I F, Sheridan J, Trans Faiad Soc, **50**, 779
F_3HSi
1053a Heath G A, Thomas I F, Sheridan J (в печати)
C_5H_4
1054 Heineken F W, Bruin F, Physica, **20**, 350
Сверхвысокочастотный коэффициент преломления газов
1055 Heitler W, The Quantum Theory of Radiation, 3d ed, London (См перевод Гайтлер В, Квантовая теория излучения, ИЛ, 1956)

1056 Hill R M, Gordy W, Phys Rev, **93**, 1019
O_2, эффект Зеемана и Δv
1057 Honig A, Mandel M Stitch M L, Townes C H, Phys Rev, **93**, 953A, **96**, 629
Целочные галоиды
1058 Hrostowski H J, Myers R J, Journ Chem Phys, **22**, 262
Пентаборан
1059 Ishiguro F, Koide S, Phys Rev, **94** 350
H_2, магнитные своиства
1060 Ito T, Tanabe Y, Mizushima M, Phys Rev, **93**, 1242
Геория ширины линии
1061 Jaccarino V, King J G, Satten R A, Stroke II H, Phys Rev, **94**, 1798L
I^{127}, ядерный октупольный момент
1062 Jache A, Blevins G, Gordy W, Phys Rev, **95**, 299A
AsH_3
1063 Javan A, Engelbrecht A, Phys Rev, **96**, 649
MnO_3F, ReO_3Cl
1064 Jen C K, Am Journ Phys, **22**, 553
Вращательные магнитные моменты
1065 Johnson C M, Slazer D M, King D D Rev Sci Instr, **25**, 213
Миллиметровые волны Генераторы гармоник
1066* Ирисова Н А, Изв АН СССР, сер физич, **18**, № 6
Аппаратура
1067 Kambe K, Van Vleck J H, Bull Am Phys Soc, **29**, 10
O, эффект Зеемана
1068 King W C, Gordy W, Phys Rev, **93**, 407
OCS, CH_3F, H_2O, миллиметровые волны
1069 Kisliuk P, Journ Chem Phys, **22**, 86
Трехвалентные галоидные соединения элементов группы ванадия
1070 Kivelson D, Journ Chem Phys, **22**, 904
SO_2
1071 Kivelson D, Journ Chem Phys, **22**, 1733
Заторможенное вращение
1072 Klinger H H, Introduction to Microwaves and their Scientific Application S Hirzel, Stuttgart
1073 Kojima T, Nishikawa T, Journ Chem Soc Jap. (в печати)
CH_3SH
1074 Kojima S, Tsukada K, Journ Chem Phys, **22**, 2093L
$CHBr_3$
1075 Kraitchman J A, Dailey B P, Phys Rev, **94**, 788A
$C_2H_5Г$
1076 Kraitchman J A, Dailey B P, Journ Chem Phys, **22**, 1477
^{35}qQ для метилгалоидов
1077 Krishnaji, Swarup P, Journ Chem Phys, **22**, 568
CH_3Br высокое давление
1078 Krishnaji, Swarup P, Journ Chem Phys, **22**, 1456L
NH_3, температурная зависимость поглощения
1079. Kusch P, Journ Chem Phys, **22**, 1203
$KClFeCl_2$, $KBrFeBr_2$, g фактор
1080 Kusch P, Eck T G, Phys Rev, **94**, 1799
In^{115} октупольный момент
1081 Lide D R, Jr, Phys Rev, **94**, 788A, Journ Chem Phys **22**, 1613I
CH_3NH_2
1082 Lide D R, Jr, Journ Chem Phys, **22** 1577
Бензонитрил

1083 Iizima F A, Bushkovitch A V, Rouse A G Phys Rev, 96, 434
Уширение обусловленное давлением
1084 Jovell R J Jones I A Phys Rev, 95 300A
COF,
1085 Lotspeich J I Levin A Phys Rev 94 789A
ReO_3F
1086 Low W Phys Rev 97 1664 (1955)
Резонанс Ферми
1087 Massey J I Beard C I, Jen C K, Phys Rev 95 622A
HDO
1088 Massey J I Branco D R Journ Chem Phys 22, 442
H_2O_2
1089 Matricon M Bonnet Journ Phys Radium, 15, 647
Этиламин
1090 McCulloh K I Pollnow G F, Journ Chem Phys 22 681
Пиридин
1091 Mizushima M, Phys Rev 94, 569 789A
NO сверхтонкая структура (I)
1092 Mizushima M, Hill R M, Phys Rev, 93, 745
O
1093 Morgan H W, Goldstein J H, Journ Chem Phys 22 1427
C_2H_3J
1094 Muller N Journ ACS 75, 860
CH_2ClF
1095 Nielsen H H, Journ Chem Phys 22 1385
PH_3, инфракрасный спектр
1096* Печимин Г І, Черницевская О Н, Изв АН СССР, сер физич 18, № 6 663
Оптико акустический эффект на сверхвысоких частотах
1097 Ogg R A Jr Ray I D, Journ Chem. Phys, 22, 147
Si^{29}, спин
1098 Осипов Б Д ЖЭТФ, 27, 115
NH_3, дисперсия
1099 Peter M, Strandberg M W P, Phys Rev, 95, 622A
OCS
1100 Прохоров А М, Барчуков А Н, ЖЭТФ, 26, 761
Измерение поглощения
1101 Posener D W, Strandberg M W P, Phys Rev, 95, 374.
H_2O
1102 Ramsey N F, Nuclear Moments, New York
1103 Rogers T F, Phys Rev, 95, 622A.
H_2O в атмосфере
1104 Sanders I M, Jr, Schawlow A I, Dousmanis G C, Townes C H. Journ Chem Phys, 22, 245
OH
1105 Satomura S, Inst Sci and Ind Res, Memoirs, 10, 34
Обзор по сверхвысоким частотам
1106 Schatz P N, Journ Chem Phys, 22, 755I
Теория квадрупольной связи
1107 Sheridan J, Thomas I F, Nature, 174 798I
Метилцианоацетилен
1108 Shimoda K, Journ Phys Soc Japan, 9, 378, 558, 567
NH_3, стандарт частоты

1109 Shimoda K Nishikawa T, Itoh I, Journ. Chem Phys, 22 1456L
Journ Phys Soc Japan, 9 974
CH_3NH_2
1110 Slayton G R, Simmons J W Goldstein J H Phys Rev 95, 299A, Journ Chem Phys, 22, 1678
Винилценкарбонат
1111 Solimene N Dailey B P Phys Rev 94, 789A Journ Chem Phys 22 2042
1,1 дифторэтан
1112 Sternheimer R M Phys Rev, 95, 736
Квадрупольный момент (Г)
1113 Sterzer I, Phys Rev, 94 1410A
CH_3I, квадрупольные переходы
1114 Strandberg M W P, Microwave Spectroscopy New York (См перевод Стрендберг М Радиоспектроскопия, ИЛ, 1956)
1115 Strandberg M W P Dicicer H Phys Rev, 94, 1393
Абсорбционный спектроскоп с молекулярным пучком
1116 Strandberg M W P, Johnson H R, Ishbach J R, Rev Sci Instr, 25, 776 (См перевод Стрендберг М, Радиоспектроскопия, ИЛ, 1956)
Радиоспектроскопы
1117 Strandberg M W P, Linkham M, Phys Rev 95 623A
Теория O_2
1118 Swarup P Journ Sci Ind Res, 13B 311
Поглощение в этилхлориде
1119 Swarup P, Journ Sci Ind Res, 13B, 389
Зависимость поглощения от температуры
1120 Takashashi I, Okava A, Ogawa I, Journ Instt Elec Commun Eng Jap, 35, 462
Измерения частоты
1121 Tannenbaum E, Johnson R D, Myers R J, Gwinn W D, Journ. Chem Phys, 22, 949I
CH_3NO_2
1122 Tate P A Strandberg M W P, Journ Chem Phys, 22, 1380
KCl, NaCl
1123 Tate P A, Strandberg M W P, Rev Sci Instr, 25, 956
Высокотемпературный спектроскоп
1124 Thomas W J O, Cox J I, Gordy W, Journ Chem Phys, 22, 1718
D_JD_{JK} метилгалоидов
1125 Linkham M, Strandberg M W P, Phys Rev, 95, 622A, Thesis M I I
O_2
1126 Trambarulo R, Moser P M, Journ Chem Phys, 22, 1622L
HCOOH
1127 Trambarulo R, Lackner H, Moser P, Feeny H, Phys Rev, 95, 622A
BrCN уширение, обусловленное давлением
1128 Trischka J W, Braunstein R, Phys Rev, 96, 968
RbCl, молекулярный пучок
1129 Van Winter C, Physica, 20, 274
Теория асимметричного волчка
1130 Wagner R S, Dailey B P, Journ Chem Phys, 22, 1459L
C_2H_5Cl
1131 Westerkamp J F, Phys Rev, 93, 716
HCN Строение
1132 White R L, Phys Rev, 94, 789A
eqQ в DCN, HCN, DCCCl
1133 White R L, Bul Am Phys Soc, 20, 11, Thesis Columbia University
I J взаимодействие

1134 Wilcox W S, Goldstein J H, Simmons J W, Journ Chem Phys., 22, 516
Винилцианид
1135 Wolfe P N, Williams D, Phys. Rev, 93, 360A
O_3

1955[1])

1136 Aamodt L, Phys Rev, 98, 1224
$OCSe^{75}$
1137 Anderson R S, Phys Rev, 97, 1654
OCS, ширина линий
1138 Autler S H, Townes C H, Phys Rev, 100, 703
Эффект Штарка в быстрых полях
1139 Барчуков А И, Васильев Г А, Жаботинский и М Е., Осипов Б Д, Радиотехника, 10, № 3, 29
Стабилизация частоты клистрона
1140 Барчуков А И, Минаева Т М, Прохоров А М, ЖЭТФ, 29 892
C_2H_5Cl
1141 Басов Н Г Прохоров А Н, ЖЭТФ, 28, 249
Получение активных молекул.
1142 Bartell L S, Brockwal L O, Journ Chem Phys, 23, 1860
CH_3Cl, CF_3Cl, структура, определенная по электронной дифракции
1143 Blevins G, Phys Rev, 97, 684
AsH_3 и AsD_3
1144 Bouthillon L, Picault Г, Onde electr, 35, № 338, 437
Конференция по радиоспектроскопии, Париж, 1954
1145 Волькенштеин М В, Строение и физические своиства молекул, Изд во АН СССР, М—Л
1146 Burrus A, Phys Rev, 97, 1661
TCl, TBr
1147 Burkhalter J, Journ Chem Phys, 23, 1172
C_5H_8O
1148 Burehard P G, Irvin J C, Journ Chem Phys, 23, 1405
Внутреннее вращение асимметричного волчка (Т)
1149 Costain C C, Journ Chem Phys, 23, 2037
CH_3CCCl
1150 Dicke R H, Romer R H, Rev Sci Instr, 26, 915
Повышение разрешающей силы
1151 Dousmanis G C, Phys Rev, 97, 967
NO, электронная структура
1152 Dousmanis G C, Sanders T M, Townes C H, Phys Rev, 100, 1735
OH и OD
1153 Erlandsson G, Ark f Fys, 9, 341
C_5H_8O
1154 Erlandsson G, Ark f Fys, 9, 399
C_5H_8O, C_6H_5CN, C_6H_5F, C_6H_5Cl
1155 Fernandes J, Myers R J, Gwinn W D, Journ Chem Phys, 23, 758
$CH_2—CH_2—CH_2$, спектр, структура
|——O——|
1156 Freedman J J, Journ Appl Phys, 26, 236
Синхронный детектор (Т)

[1]) Библиография за 1955—1957 гг составлена редакторами перевода.—*Прим ред.*

1157 Friend J P Schneider K F Dailey B P, Journ Chem Phys, **23**, 1557
C_3H_5Cl
1158 Ghosh Ph K, Ind, Journ Phys **29**, 581
Поглощение в жидкостях на длине волны 3 *см*
1159 Gross L P Phys Rev **97**, 395
Форма линии (T)
1160 Жаботинский М Е Успехи химии, вып 6, т **24**, 730
Радиоспектроскопия и строение молекул Обзор
1161 Harris F L, Okonski C T, Rev Sci Instr **26**, 483
Измерение ε жидкостей в сверхвысокочастотном диапазоне
1162 Ирисова Н А, Жаботинский М Е, Веселаго В Г, Радиотехника, **10**, 26
Стабилизация клистрона
1163 Howe J A, Goldstein J H, Journ Chem Phys **23**, 1223
HC_3HO
1164 Hughes V W, Geiger J S, Phys Rev, **99**, 1842
O, эффект Зеемана
1165 Ingram D J E, Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies (См перевод Инграм Д, Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах ИЛ, 1959).
1166 Itoh J Journ Phys Soc Jap, **10**, 56
$SPCl_3$ (I)
1167 Jache Phys Rev, **97**, 681
SbH_3 и SbD_3
1168 Kilb R W, Journ Chem Phys **23**, 1736
CH_3SH структура и внутреннее вращение
1169 Kivelson D Journ Chem Phys, **23** 2230
Внутреннее вращение, нежесткий симметричный волчок (I)
1170. Kivelson D, Journ Chem Phys, **23** 2236
Внутреннее вращение, нежесткий асимметричный волчок (T)
1171 Kojima I, Nishikawa T, Journ Phys Soc Jap, **10**, 240
Метилмеркаптан
1172 Kraitchman J, Dailey B P, Journ Chem Phys, **23**, 184
CH_3CH_2F структура, внутреннее вращение
1173 Kurland R J Journ Chem Phys, **23**, 2202
H_2NCHO, структура
1174 Kwak N, Simmons J W, Goldstein J H, Journ Chem Phys, **23**, 2450
OCH_2CH_2CO
1175 Lemonick A, Pipkin F M, Hamilton D. R, Rev Sci Instr, **26**, 1113
Установка для фокусировки атомного пучка
1176 Lerner R G, Friend J P, Dailey B P, Journ Chem Phys, **23**, 210
HCOOH, структура и внутреннее вращение
1177 Lewis I D, Proc IRE, **43**, 1046
Стандарты частоты Обзор
1178 Lide P R, Kivelson D Journ Chem Phys, **23**, 2191
$CH_3—C\equiv C—CF_3$
1179 Low W, Phys Rev, **97** 1664
Линейные молекулы Резонанс Ферми
1180 Macpherson A C, Kerns D M Rev Sci Instr, **25**, 27
Сверхвысокочастотный микрокалориметр
1181 Marvott A A, Birnbaum G, Phys Rev, **99**, 1886
O_2, поглощение при большом давлении
1182 Mason L A, Kreevoy M M Journ Amer Chem Soc, **77** 5808
Внутреннее вращение расчет барьера

1183 Massey J T, Hart P W Journ Chem Phys **23** 942
H_2O_2

1184 Mockler, Phys Rev, **98**, 1837
CS

1185 Motz H Mallory K B Journ Appl Phys **26**, 1 84
Генерация субмиллиметровых волн

1186 Nishikawa I Itoh I, Shimoda K Journ Chem. Phys **23** 1755
CH_3NH_2

1187 Nishikawa I Shimoda K Journ Phys Soc Jap, **10** 89
NH_3

1188 Okava A Rev Sci Instr, **26** No 11
Спектроскоп

1189 Okava A, Rev Sci Instr **26** 1024
Миллиметровый спектроскоп

1190 Осипов Б Д, Прохоров А М ДАН СССР, **102**, 955
Линия NH_3 как эталон частоты

1191 Peter M, Strandberg M W P Proc IRI **43**, 869
Фазовая стабилизация клистронов

1192 Polev J P, Journ Chem Phys, **23**, 405
Однозамещенные производные бензола, F n^2

1193 Posener D W Journ Chem Phys, **23** 1729
D_2O, HDO

1194 Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules Journ Chem Phys, **23**, 1997

1195 Romer R H, Dicke R H, Phys Rev, **99**, 532
Спектроскоп высокой разрешающей силы

1196 Rosenblum, Phys Rev, **97**, 84
IJ^{127} IBr^{79}, IBr^{81}

1197 Schlicr Ch, Zs f Phys **141B**, 1 2 III, 16
Эффект Штарка в симметричном волчке при больших полях (T)

1198 Schwartz C, Phys Rev **97**, 380
Сверхтонкая структура (T)

1199 Sheridan J, Journ Research **8** 89
Обзор

1200 Smith W L, Journ Opt Soc Am, **45**, 227
Задержка сигнала в фильтре нижних частот

1201 Smith W V Lacknei H V Volkov A B Journ Chem Phys **23**, 389
Расширение с давлением линий линейных молекул (I)

1202 Solimene N, Dailey B P, Journ Chem Phys **23** 124
CH_3SH, структура, внутреннее вращение

1203 Stelzer T Beers Y Phys Rev, **100**, 1174
CH_3I, квадрупольные переходы

1204 Swalen J P, Journ Chem Phys, **23**, 1739
CH_3OH

1205 Thomsing H H, McCue J Rev Sci Instr, **23**, 1203
Измерение длины волны

1206 Tinkham M, Strandberg M W P Phys Rev, **97**, 937
O_2, тонкая структура (T)

1207 Tinkham M, Strandberg M W P, Phys Rev, **97** 951
Взаимодействие молекул O_2 с магнитным полем (I)

1208 Tinkham M, Strandberg M W P, Phys Rev, **99**, 537
O_2, ширина линии

1209 Tomizuka Y, Kojima Y, Okamura I, Kamiyo K, Journ Phys Soc Jap, **10**, 417
NH_3 эффект Зеемана в сильных полях

1210 Isukada K, Journ Phys Soc Jap, **10**, 60
$SPCl_3$
1211 Turner J E, Florin V C, Kendrick W M Journ Chem Phys **23**, 1966
C_2H_4ND структура
1212 Venkateswarlu P, Edwards H D Gordy W, Journ Chem Phys, **23**, 1199 1200
CH_3OH, структура внутреннее вращение
1213 Weisbaum S, Beers Y, Herrmann G Journ Chem Phys **23**, 1601
HDO
1214 Wilson L B, Lin C C, Lide D R Journ Chem Phys **23** 136
CH_3BF_2 внутреннее вращение молекулярного типа (1)
1215 Zacharias J R, Yates J G Haun R D JRI Convent Rec **3** № 10 180
Цезиевый стандарт частоты
1216 Фаин В М, ЖЭТФ 29, 6, 879
Изучение молекул в сильном поле (1)

1956

1217 Ayres W P Vartanian P H, Melchor J F, Journ Appl Phys **27**, 188
Удвоение частоты ферритами
1218 Andersen T A, Bak B, Brodersen S Journ Chem Phys, **24** 989
CH_3F, CD_3F, структура
1219 Bak B, Journ Chem Phys, **24**, 918 1
Потенциальный барьер этаноподобных молекул (1)
1220 Басов Н Г Орлевский А Н Свитзинский К Оптика и спектроскопия, **1**, № 3, 9
2^4-польный момент ядра (1)
1221 Bird G R, Journ Chem Phys, **25**, 1040
NO_2, спектр
1222 Bodi L J Curtiss C F, Journ Chem Phys, **25**, 1117
Вращательно колебательное взаимодействие (1)
1223 Brackett L B Kasai P H, Myers R J, Rev Sci Instr **28**, 691
Поглощающая ячейка из диэлектрического волновода
1224 Burrus C A Gordy W, Phys Rev, **101**, 599
Спектроскопия на миллиметровых волнах
1225 Веселов М Г, Элементарная квантовая теория атомов и молекул М
1226 Весегато В Г, Прохоров А М, ЖЭТФ, **31**, (4), 731
HDSe
1227 Cox J L, Gordy W Phys Rev, **101**, 1298
Эффект Зеемана
1228 Das T P Journ Chem Phys, **25**, 896
Туннельный эффект (1)
1229 Erlandsson G, Ark f Fys, **10**, 65
Таблицы уровней энергии асимметричного волчка
1230 Erlandsson G Cox J, Journ Chem Phys, **25**, 778
HDO, D_2O
1231 Erlandsson G, Journ Chem Phys, **25**, 579
H_2CO, миллиметровый спектр
1232 Erlandsson G, Journ Chem Phys, **25**, 379
HCOOH, центробежное возмущение
1233 Erlandsson G, Selen H, Ark f Fys, **11**, 391
Метод измерения частоты
1234 Fujord J A Blackwell J H Rev Sci Instr, **27**, 956.
Метод измерения затухания

1235 Genzel L, Zs f Phys, **144**, 311
H_2S, NH_3, вращательный спектр в области 80—1000 μ
1236. Heitler W, Elementary wave mechanics, with applications to quantum chemistry, Oxford, p 193
1237. Hershbach D R, Journ Chem Phys, **25**, 358
CH_3CH_2F, CH_3HCF_2, потенциальный барьер внутреннего вращения.
1238. Harrmann J, Bonanomi J., Helv. Phys. Acta **29**, 448.
Спектроскоп с объемным резонатором
1239 Hirakawa H, Oka T, Shimoda K, Journ Phys Soc Jap., **11** 1207.
Формальдегид
1240. Hirakawa H, Miyahara A, Shimoda K Journ Phys Soc Jap, **11**, 335
l-удвоение
1241 Hoisington R, Nature, **178**, 1111
Зеемановский спектроскоп
1242. Holford J O, Vidale G I, Journ. Chem Phys, **25**, 1180
Внутреннее вращение (T)
1243 Hughes R H, Journ Chem Phys, **24**, 131
O_3, миллиметровый спектр, структура, дипольный момент
1244 Itoh T, Journ Phys Soc Jap, **11**, 264
Метиламин
1245 Kisliuk P, Journ Chem Phys, **25**, 779.
NF_3, дипольный момент (T)
1246 Kwak N, Goldstein J H, Simmons J W, Journ. Chem. Phys., **25**, 1203.
β Propiolactone
1247 Lamb W, Phys Rev **103** 313
H, точкая структура
1248 Lide D R, Mann D L, Journ Chem Phys, **25**, 595
ClO_3F, спектр не обнаружен
1249 Lin C, Kilb R W, Journ Chem Phys, **24**, 651
CH_3CHO, CD_3CDO структура
1250 Laurie V, Journ Chem Phys, **24**, 635
C_5H_6 спектр, дипольный момент
1251 Magnuson D W, Journ Chem Phys, **24**, 344
Измерение диэлектрической проницаемости на *3 см*
1252 Maryott A A, Birnbaum G, Journ Chem Phys, **24**, 1022.
Поглощение в сжатых газах
1253 Mashima M, Journ Chem Phys, **25**, 779
NF_3, дипольный момент
1254 Mashima M, Journ Chem Phys, **25**, 779
NF_3, дипольный момент (I)
1255. Mashima M, Journ Chem Phys, **24**, 489
NF_3, дипольный момент (T)
1256 Matsuura K, Siqiura Y, Hatoyama G M, Journ. Phys. Soc. Jap, **12**, 1301
NH_3, частота линии 3,3
1257 Miller R C, Smyth C P, Journ Chem Phys, **24**, 814
Структура молекул, поглощение в жидкостях
1258 Miyahara A, Hirakawa H, Shimoda K, Journ. Phys. Soc Jap., **11**, 334.
Формальдегид и метиламин
1259 Nishikawa I, Journ Phys Soc Jap, **11**, 781
Метилхлорид

1260 Okaya A Journ Phys Soc Jap 11 258
Формальдегид сверхтонкая структура
1261 Okaya A Journ Phys Soc Jap, 11 249
Магнитная сверхтонкая структура (I)
1262 Ollom J F Sinisgalli Rexroad H W Gunton R C, Journ Chem Phys 24 487
$(CH_3)_3SiBr$ микроволновый спектр вращательная постоянная
1263 Pierce L Journ Chem Phys, 24, 139
O_3, центробежное растяжение (T)
1264 Ramsey N F, Молекулярные пучки, Oxford (монография)
1265 Ratlmann G B, Curtis P J, McGeer P L Smyth C P, Journ Chem Phys, 25, 413
Поглощение в жидкостях
1266 Reeves R J D, Wireless Eng 33, 162
Стабилизация клистрона
1267 Reeves R J D, Wireless Eng, 33, 184
Стабилизация клистрона
1268 Reinisch L Compt Rend, 243 1032
Спектр циклотронного резонанса
1269 Rexroad H N, Howgate D W, Gunton R C, Ollom J L Journ Chem Phys 24 625
$(CH_3)_3SiJ$, микроволновый спектр
1270 Riley R B, Rev Sci Instr, 27 174
Сверхвысокочастотный генератор гармоник
1271 Smith R A, Proc Roy Soc 235, 1
Техника микроволновых волн
1272 Smith W V, Journ Chem Phys 25 510
Влияние квадрупольного момента на ширину линии (I)
1273 Strandberg M W P, Proc IRE 44, 696
Фазовая стабилизация клистронов
1274 Swarup Prem, Zs f Phys, 144, 632
CH_3Br, поглощение при большом давлении
1275 Swarup P, Phys Rev, 104 89
ND_3, дисперсия
1276 Takahashi I, Ogawa I Yamano M Hirai A, Takeyama M, Rev Sci Instr, 27, 739
Атомные часы (NH_3)
1277 Tannenbaum E, Myers R J Gwinn W D Journ Chem Phys 25, 42
CH_3NO_2, CD_3NO_2, внутреннее вращение, дипольный момент
1278 Trischka J, Journ Chem Phys, 25, 784
CsF, CsCl, дипольный момент
1279 Turner T E, Howe J A, Journ Chem Phys, 24 924
Вычисление структуры несимметричных волчков (T).
1280 Weatherly T L, Williams O, Journ Chem Phys 25, 717
$NOBr^{79}$, $NOBr^{81}$
1281 Wertheimer R, Compt Rend, 242, 243
HCOOH, поглощение на 3 *мм*
1282 Wolfe P N, Journ Chem. Phys, 25, 976
$CHCl_3$, сверхтонкое взаимодействие, структура
1284 Yarmus L, Phys Rev, 104, 365
HCN, *l*-удвоение
1285 Zeil W, Z Elektrochem, 60, 752
CCl_3CN, CCl_3CH_3, спектр, структура
1285a Jade A W, Moser P W Gordy W Journ Chem Phys, 25, 209 (1956)

1957

1286 Amat G Goldsmith M Nielsen H H, Journ Chem Phys 27 839.
Поправка вращательно колебательной энергии (I)

1287 Amat G, Nielsen H H, Journ Chem Phys 27, 845
Вращательно-колебательная энергия (T)

1288 Bak B, Christensen D Hansen Nygaard J Tannenbaum I, Journ Phys., 26, 241.
$CF_3C{-}CH_3$ спектр, структура

1289 Bak B, Christensen D Rastrup Andersen J, Tannenbaum L, Journ Chem Phys 25 892
C_4H_4S спектр, структура

1290 Bak B Christensen D Hansen Nygaard J Tannenbaum I Journ Chem Phys 26, 134
Фторобензол спектр структура

1291 Bayer H, Zs f Phys, 149 550
NH_3 вычисление h и n из инверсионного спектра

1292 Birnbaum G, Journ Chem Phys, 27, 360
Перекрывающееся поглощение симметричных молекул

1293 Breene R G Rev Mod Phys, 29, 94
Форма линии

1294 Brown J C Parker P M, Journ Chem Phys, 27, 1108.
Асимметричный волчок вращательная постоянная (T)

1295 Burrus C A, Gordy W., Journ Chem. Phys 26, 391.
Спектры в диапазоне 1–4 *мм*

1296 Edgell W F, Miller G B., Amy J W Journ Amer. Chem Soc 79, 2391
CH_2DCF_3, CHD_2CF_3, CH_3CF_3, CD_3CF_3

1297 Erlandsson G, Gordy W, Phys Rev, 106 513
ND_3

1298 Feeny H, Madigosky W, Winters B, Journ Chem Phys, 27, 898
Квадрупольный момент молекул O_2, N_2, CO_2H определенный по ширине линии аммиака

1299 Fitzky H C, Honerjager R, Wilke W, Zs f Phys, 149, 471
$N^{14}H_3$, 30 новых линий в области $7 \cdot 10^3$ *мц*

1300 De Groot M S, Lamb J, Proc Roy Soc, 242, 36
Ультразвуковая релаксация в изучении вращательных изомеров

1301 Hadley G F Journ Chem Phys, 26 1482
ND_3, сверхтонкая структура (T)

1302 Hadley G F, Phys Rev, 108, 291
NH_3, сверхтонкая структура

1303 Halford J O Journ Chem Phys, 26 851
Внутреннее вращение (I)

1304 Hadler G S Arnold J R, Journ Chem Phys, 27, 144
Волновые функции молекул в полярных координатах (T)

1305 Hanson H Nielsen H H, Shaffer W H, Waggoner J, Journ. Chem Phys, 27, 40
Взаимодействие вращения и колебаний (I)

1306 Happ H, Zs f Phys, 147, 567
FIJ, $BiCl_3$ горячий спектроскоп, спектр в области 1,5—3 *см*

1307 Hecht R, Dennison D, Journ Chem Phys, 26, 31
Внутреннее вращение (T)

1308 Hecht R F, Dennison D M, Journ Chem Phys, 26, 48
CH_3OH, внутреннее вращение (T)

1309 Herzberg G, Stoicheff B P, Nature, 175, 79
Расстояние между атомами углерода

1310 Hirschbach D R, Journ Chem Phys, 27 975
Внутреннее вращение таблицы интегралов Матье
1311 Kivelson D Journ. Chem. Phys 27, 353
CD_3ND_2, структура внутреннее вращение (Г)
1312 Kojima T Nishikawa T Journ Phys Soc Jap 12, 680
Меркаптан
1313 Krishnaji, Srivastava G P, Phys Rew 106, 1186
CH_5Cl, при больших давлениях
1314 Laurie V W Journ Chem Phys 26, 1359
SiH_2F_2, спектр, структура дипольный момент
1315 Lerner R G, Dailey B P Friend J P Journ Chem Phys, 26 680.
HCOOH, спектр, структура, внутреннее вращение
1316 Lerner R G Dailey B P Journ Chem Phys 26 678
C_2H_3CN
1317 Lide D R Mann D L Journ. Chem Phys, 27, 868
$CH_3HC\ CH_2$, спектр, структура, внутреннее вращение
1318 Lide D R, Mann D E, Finstrom R M, Journ Chem Phys 26, 734.
SO_2F_2, спектр, структура, дипольный момент
1319 Lide D R Journ Chem Phys, 27, 343
CD_3ND_2, спектр, структура, внутреннее вращение
1320 Linker J B, Grimm H H, Rev Sci Instr, 28, 559
Измерения на сверхвысоких частотах, применение ферритов
1321 Magnuson D W, Journ. Chem Phys, 27, 223
BrF_3, спектр, структура
1322 Marshall S A, Weber J, Rev Sci Instr, 28, 134
Спектроскоп с молекулярной электрической модуляцией с ячейкой из параллельных пластин
1323 Markowitz W, Доклад URSI, США
Калибровка атомных стандартов частоты.
1324 Matsuura K Sugiura Y, Hatoyama G M, Journ. Phys Soc Jap., 12, 314
NH_3, сдвиг частоты
1325 Matsuura K, Sugiura Y Hatoyama G M, Journ. Phys Soc Jap, 12, 835
NH_3; сдвиг частоты
1326 Matsuura K, Sugiura Y Hatoyama G M, Phys Rev, 106 607.
NH_3, частота линии 3 3
1327 Marshall S A, Weber J, Phys Rev, 105, 1502
OCS, дипольный момент
1328 Melchor J L, Ayres W P, Vartanian P H, Proc. IRE 45, 643
Умножение частоты на ферритах
1328а Мурина Т М Радиотехника и электроника, 2, 1271
Радиоспектроскоп
1329 Naylor R E, Wilson E B, Journ Chem Phys, 26, 1057
CH_3BF_2, спектр, структура, дипольный момент
1330 Nielsen H H, Amat G, Goldsmith M, Journ. Chem Phys, 26, 1060
Центробежное возмущение в линейных молекулах (I)
1331 Nishikawa T, Journ Phys Soc Jap, 12, 668
Метиламин
1332 Kurland R J, Wilson E B, Journ. Chem Phys, 27, 585
NH_2CH-O, спектр, структура квадрупольная связь
1333 Kivelson D, Journ Chem Phys, 26, 215
Внутреннее вращение (Г).
1334 Kilb R W, Pierce L, Journ Chem Phys, 27, 108
CH_3SiH_3, спектр, структура, внутреннее вращение

1335 Осипов Б Д, Оптика и спектроскопия 3, 94
1336 Oka T Hirakawa H, Journ Phys Soc Jap 12 820
BrCN
1337 Palik I D Bell E E, Journ Chem Phys 26 10[illegible]
NH_2D NHD, вращательный спектр
1338 Perkins K L, Bushkovitch A V Kieffer F J, Journ Chem Phys 26, 779
Ширина линии линейных молекул при соударении с неполярными молекулами (I)
1339 Peter M, Strandberg M V P Journ. Chem Phys 26 1657
Сильный эффект Штарка в линейных молекулах (I)
1340 Peter M Strandberg M W P, Journ. Chem Phys 26, 1657
Сильный эффект Штарка в линейных молекулах (I)
1341 Phillips W D Looney C E, Journ Mol Spectr 1 55
Магнитный резонанс и вращательная изомерия
1342 Ramsey N F, Rev Sci Instr, 28, 57
Молекулярный пучок, повышение разрешающей силы
1343 Robinson G W Journ. Chem Phys, 27 1227
Асимметричный волчок энергетические уровни (I)
1344 Rosenblum B, Nethercot A H, Journ. Chem Phys, 27, 828
Co^{57}, постоянная квадрупольной связи и структура
1345 Schwendlman R H, Journ. Chem Phys 27, 986
Энергетические уровни (таблица) почти симметричного волчка
1346 Shangyi Chen, Makoto Takeo, Rev Mod Phys, 29 20
Уширение линии
1347 Sekino S, Nishikawa I Journ. Phys Soc Jap, 12 43
$Cl_2C_2H_2$
1348 Siegel S, Journ. Chem Phys, 27, 989
$CH_3CH{=}CHF$, спектр, барьер
1349 Sirkus M D, Coleman P D, Journ. Appl Phys 28, 944
Миллиметровый генератор, хармотрон
1350 Spaistad I, Amble E Journ. Chem Phys 27 No 1 17
$(CH_3)_3CCN$, спектр, структура
1351 Stevenson M J, Townes C H, Phys Rev 107 635
O^{17}, квадрупольный момент по измерениям HDO
1352 Swalen J D, Herschbach D R, Journ. Chem Phys 27, 100
(C_3H_6O), внутреннее вращение в пропиленокиси
1353 Tabor W J, Journ. Chem Phys, 27, 974
CH_3COOH, CD_3COOH, структура и внутреннее вращение
1354 Takahashi I, Ogawa T, Yamano M Hirai A Phys Rev, 106 606
NH_3, сдвиг резонансной частоты
1355 Thomas L F, Heeks J S, Sheridan J, Zeitschrift fur Elektrochemie Berichte der Bundsengesellschaft fur Physikalische Chemie, 61, № 8, 935
CH_3CF_3, CH_2DCF_3, $CD_3CF_3CH_3SiF_3$, CD_3SiF_3
1356 Thompson M C, Cateora J V, Rev Sci Instr 28 656
Стабилизация частоты клистрона
1357 Turner T E, Howe J. A, Journ. Chem Phys 24 924
C_2H_4O, $CC^{13}H_4O$, C_2D_4O, вычисление структуры по прежним экспериментальным данным
1358 Wagner R, Fine J Simmons J W, Goldstein J H, Journ Chem Phys, 26, 634
Trans $CH_2{-}CH{-}CH{=}O$, спектр, структура, внутреннее вращение
1359 Wagner R S, Dailey B P, Solimene N, Journ Chem Phys, 26, 1593
C_2H_3Br, спектр, структура, внутреннее вращение

1360 Wagner R S, Dailey B P, Journ Chem Phys, 26 1588
CH_3Cl, спектр структура, внутреннее вращение
1361 Веселаго В Г, Присова Н А, Радиотехника и электроника 2 484.
Стабилизация частот клистрона
1362 Веселаго В Г, ЖЭТФ 32, 620
HDSe, дипольный момент
1363 Wilson E B Journ Chem Phys, 27, 986
Центробежное возмущение у молекул типа симметричного волчка (I)
1364 Zeil W, Zs f Elektrochem 60, 752
CCl_3CN, спектр, структура
1365 Zeil W, Pfrommer J F Zs f Elektrochem, 61 938
Расстояние C—C в соединениях C—C—N
1366 Земсков Е М, Веселаго В Г, Оптика и спектроскопия, 3, 185
Эффект Штарка асимметричного волчка (I)
1367 Мухтаров Н А, ДАН СССР 115, 486
CH_2ClCH_2F, спектр

1958

(Советские работы по структурам молекул)

1368 Барчуков А И Басов Н Г, Оптика и спектроскопия, 4 532
CH_3J
1369 Барчуков А И, Мурина Т М, Прохоров А М Оптика и спектроскопия, 4, 521
C_2H_5Cl
1370 Барчуков А И Прохоров А М, Оптика и спектроскопия, 5, 330
CH_3GeH_3
1371 Веселаго В Г, Изв АН СССР, сер физич 22 1150
HDSe
1372 Веселаго В Г Оптика и спектроскопия 6, 450
HDSe
1373 Присова Н А Оптика и спектроскопия, 4 543
CH_3GeCl_3
1374 Присова Н А Изв АН СССР, сер физич, 22, 1307
CH_3GeCl_3
1375 Мухтаров Н А, Изв АН СССР, сер физич 22, 1154
$CH_2F—CH_2Cl$

БИБЛИОГРАФИЯ РАБОТ ПО КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИМ ГЕНЕРАТОРАМ И УСИЛИТЕЛЯМ[1])

1950—1954

1 Kastler A, Quelques suggestions concernant la production optique et la detection optique d'une inegalite de population des niveaux de quantification spatiale des atom, Journ. Phys Rad, 11, 255 (1950)
2 Purcell L. M, Pound R V, A nuclear spin system at negative temperature Phys Rev, 81, 279 (1951)
3 Brossel J, Kastler A, Winter J, Creation optique d'une inegalite de population entre les sous niveaux zaeman de l'etat fondamental des atoms, Journ. Phys Rad 13, 668 (1952)
4 Weber J., Transaction of IRL, PGED 3 (1953)

---

[1]) Библиография составлена редакторами перевода. *Прим. ред*

5 Басов Н Г, Прохоров А М, Применение молекулярных пучков для исследования спектров молекул, ЖЭТФ, **27**, 431 (1954)
6 Gordon J P, Zeiger H J, Townes C H, Molecular Microwave Oscillator and New Hyperfine Structure in the Microwave Spectrum of NH_3 Phys Rev, **95** 282 (1954)

1955

7 Басов Н Г, Веселаго В Г, Жаботинский М Е, Увеличение добротности объемного резонатора при помощи регенерации, ЖЭТФ **28**, вып 2
8 Басов Н Г, Прохоров А М, Молекулярные генераторы и усилители, Усп физич наук, **57** 485
9 Басов Н Г, Прохоров А М, Теория молекулярного генератора и молекулярного усилителя мощности, ДАН СССР, **101**, 47
10 Басов Н Г, Прохоров А М, The Theory of a Molecular oscillator and a Molecular Power Amplifier Disc Farad Soc **19**, 99
11 Басов Н Г, Прохоров А М, О возможных методах получения активных молекул для молекулярного генератора, ЖЭТФ, **28**, 249
12 Essen L, Parry J V L, An Atomic Standard of Frequency and Time Interval, Nature, **176**, 280
13 Gordon J P, Hyperfine structure in the inversion spectrum of $N^{14}H_3$ by a new high resolution microwave spectrometer, Phys Rev, **99**, 1253, 63
14 Gordon J P, Zeiger H J Townes C H, The maser new type of microwave amplifier, frequency standard and spectrometer, Phys Rev, **99**, 1264
15 Gordon J P, Maser Oscillator, IRI, Trans Instr PGI 4, october, 155
16 Law H B, Standard Frequency Transmission Equipment of Rugby Radio Station, Proc Inst Elect Eng, Part III, **102B**, 166
17 Маненков А А, Прохоров А М Тонкая структура спектра парамагнитного резонанса иона Cr^{3+} в хромовом корунде, ЖЭТФ, **28**, 762
18 Shimoda K Wang T C, New Method for the Observation of Hyperfine Structure of NH_3 in a «Maser» Oscillator, Rev Sci Instr, № 12, 1148
19 Steele J M C A, The Standard Frequency Monitor of the National Physical Laboratory, Proc. Inst Elect Eng, Part III, **102B**, 155
20 Shimoda, Maser Oscillator (обзор), Proc Phys Soc, **10**, № 10, 364
21 Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation, Nature, **174**, 628
22 Молекулярный генератор, Radio Electronics, **26**, 16

1956

23. Басов Н Г, Прохоров А М, Теория молекулярных генераторов и усилителей, ЖЭТФ, **30**, 560
24 Басов Н Г, Молекулярный генератор (докторская диссертация), Отчет Физ ин та АН СССР (рукопись)
25. Басов Н. Г, Молекулярный генератор. Радиотехника и электроника, **1**, 51.
26 Басов Н Г, Осипов Ю Д, Прохоров А М, О молекулярном генераторе без использования молекулярного пучка, Усп физич наук, **59**, 375
27 Bloembergen N Proposal for a new type solid state maser Phys Rev, **104** 324
28 Bonanomi J, Hermann J, Determination de la frequence d'inversion de l'ammoniaque, Helv Phys Acta, **29**, 451
29 Combrisson J, Honig A, Townes C H, Utilisation de la resonance de spins electroniques pour realiser un oscillateur, ou un amplificateur en hyperfrequences, Compt Rend, **242**, 2451
30 Essen L, Parry J V L., Atomic and Astronomical time, Nature, **177**, 744
31 Essen L Atomic Time and the Definition of the second, Nature, **178**, 34.

32 Shimoda K, Wang T C, Townes C H, Further aspects of the Maser, Phys. Rev., **102**
33. Singer S F Application of an Artificial Satellite to the Measurement of the General Relativistic «Red Shift» Phys Rev **104** 11

1957

34 Alsop L L, Giordmaine J A, Townes C H Measurement of Noise in a Maser Amplifier, Phys Rev., **107**, 1450
35 Anderson P W, The Reaction Field and its Use in Some Solid State Amplifiers Journ Appl Phys, **28**, 1049
36 Awender H Atom-Uhren, Molekul Uhren, Radio Mentor, **23**, № 10 675, № 11, 734
37 Басов Н Г, I Молекулярный генератор на пучке молекул аммиака, Прибор и техника эксперимента, **1**, 71
38 Басов Н Г, II Исследование работы молекулярного генератора, Прибор и техника эксперимента, **1**, 77
39 Владимирский К В, О радиационной неустойчивости в экспериментах по ядерному магнитному резонансу, ЖЭТФ, **33**, 532
41 Bonanomi J, De Prins J, Herrman J, Kartaschoff P, Maser, Helv Phys Acta, **XXX**, № 6, 492
42 Bonanomi J Herrmann J De Prins J, Kartaschoff P, Iwin Cavity for NH_3 Masers, Rev Sci Instr **28**, 879
43 Bonanomi J, De Prins J, Herrmann J, Kartaschoff P, Amelioration d'un maser a NH_3, Helv Phys Acta, **30**, 492
44 Bonanomi J, De Prins J, Herrmann J, Kartaschoff P, Stabilite d'etalons de frequence a NH_3, Helv Phys Acta, **30**, 288
45 Bonanomi J, De Prins, Herrmann J, Kartaschoff P Mikrowellenspektrograph hoher Auflosung, Helv Phys Acta, **30**, 290
46 Bonanomi J, De Prins J, Herrman J, Kartaschoff, Rosel J, Maser a NH_3, experiences, resultats, applications, Arch Sciences, **10**, 187.
47 Bowers K. D. Mims W B., Three Level Maser Without a Magnetic Field. Paper presented at Conference on Electronic Tube Research, Berkeley, California, June.
48. Brownstein Proposal for a Nuclear Quadrupole Maser. Phys. Rev., **15**, 1195
49. Chester P. L., Bolef D I., Super regenerative masers Proc. IRE **45**, 1287
50. Cover Photograph, Journ Appl. Phys, **28**, 511.
51 Culver W. H., The Maser, Science, **126**, 810
52. Daly R. T, Holloway J. H., The atomichron, an atomic frequency standart, IRE, Trans. Communs Systems, **5**, 25, 128
53. Essen L, Parry J. V, L. Pierce J A, Comparison of cesium resonators by transatlantic radio transmission, Nature, **180**, № 4585, 526.
54. Feher G, Scovil H E D., Electron spin relaxation times in gadolinium ethyl sulphate, Phys. Rev. **105**, 760
55. Feynman R. P, Vernon F. L, Hellwart R W Geometrical Representation of the Schrodinger Equation for Solving Maser Problems, Journ. Appl. Phys., **28**, 49.
56. Franzen W. Gmelie A. Atomic orientation by optical pumping, Phys Rev., **108**, 1453.
57 Hadley G. T, The $J=3$, $K=2$ line in inversion spectrum of $N^{14}H_3$ Phys Rev, **108**, 2910.
58. Heffner H. Maximum Efficiency of the Solid State Maser, Proc IRE **45** 1289.
59. Helmer J. C., Maser Oscillators, Journ. Appl. Phys., **28**, 212.
60 Helmer J. C, Maser Noise Measurement, Phys. Rev., **107**, 902.
61. Herold E. W. Future Circuit Aspects of Solid-State Phenomena Proc. IRE, **45** 1463.

62. Javan A Theory of a three level maser, Phys Rev , **107** 1579
63 Johnson S , Regulated Molecular Beam, Rev Sci Instr **28** 575
64 Климантович Ю Л , Хохлов Р В , К теории молекулярного генератора-ЖЭТФ, **32** 1151
66 Конторович В М Прохоров А М , О нелинейных эффектах взаимодействия резонансных волн в молекулярном генераторе и усилителе ЖЭТФ **33**, 1428
67. Markowitz W , Доклад URSI, США
68. Motz, Negative Temperature Reservoir Amplifiers Journ Electr **11**, 571
69. Muller M. W , Noise in a molecular amplifier, Phys. Rev , **106**, 8
70 Pound R V Spontaneous emisson and the noise figure of maser amplifiers, Ann d. Phys , **1**, 24
71. Salzberg B , Masers and Reactance Amplifiers Basic Power Relations, Proc IRE **45**, 1544
72. Scowil H J D Feher G , Seidel H , Operation of a solid state maser Phys Rev., **105**, 762.
73. Shimoda K , Characteristics of the Beam Type Maser Oscillator I, Journ Phys Soc. Jap **12**, 1006
74 Shimoda K , Journ Phys Soc Jap , **12**, 558
Precise Frequency of the 3,3 Inversion line of Ammonia
75 Shimoda K Takahasi H , Townes C H , Fluctuations in amplification of quanta with application to maser amplifiers, Journ Phys Soc Jap **12**, 686
76 Siegman A E , Gain Band width and Noise in Maser Amplifier, Proc IRE December 1737
77 Sirkus M D , Coleman P D , The Harmodotron a Megavolt Electronics Millimeter Wave Generator, Journ Appl Phys , **28**, 944
78 Stitch M L Доклад на собрании Американского общества физиков, США Колорадо, сентябрь, 1957
79. Strandberg M. W P Inherent noise of Quantum—mechanical amplifiers, Phys. Rev , **108**, 1698.
80. Strandberg M. W. P , Quantum Mechanical Amplifiers, Proc IRE , **45**, 92
81. Strandberg M. W. P Inherent noise of quantum mechanical amplifiers, Phys Rev., **106** 617.
82 Townes C. H Comments on Frequency Pulling of Maser Oscillators Journ Appl. Phys., **28** 920.
83 Weber J. Maser noise considerations Phys. Rev **108**, 537
84 Weiss M T , A Solid State Microwave Amplifier and Oscillator Using Ferrites Phys Rev , **107**, 317
85 Weiss M T , Quantum Derivation of Energy Relations Analogous to Those for Nonlinear Reactances, Proc IRE, **45**, 1012
86 McWhorter A L , Meyer J W Strum P D Noise Temperature Measurement on Solid State Maser, Phys Rev , **108**, 1642
87 Wittke J P Molecular amplification of microwaves Proc IRE, **45**, 291
88 Фаин В М , Об уравнениях колебаний молекулярного генератора, ЖЭТФ **33** 945

1958

89 Arms F R Krayer G Design Considerations for Circulator Maser Systems Proc IRE **46**, 912
90 Artman J O , Bloembergen N , Shapiro S Operation of a Three Level Solid State Maser at 21 *cm*, Phys Rev **109**, 1392
91 Autler S H , McAvoy N , 21 centimeter Solid State Maser Phys Rev **110**, 280
92 Басов Н Г Условие самовозбуждения молекулярного генератора без объемного резонатора Радиотехника и электроника, № 2 297

95 Басов Н Г, Ораевский А Н, О возможности создания отпаянного молекулярного генератора с использованием молекул ND_3, NH_2D и NHD_2, Известия высших учебных заведений, Радиофизика 1, № 4 63

96 Басов Н Г, Ораевский А Н, Квантовая радиотехника (обзор), Известия высших учебных заведений, Радиотехника, 2, № 1, 3

97 Басов Н Г, Петров А П, Об относительной стабильности частоты молекулярных генераторов, Радиотехника и электроника, № 2

98 Басов Н Г, Свидзинский К К, Расчет молекулярного генератора на пучке молекул ND_3, Известия высших учебных заведений, Радиофизика, 1, № 2 89

99 Lax B, The Status of Microwave Applications of Ferrites and Semiconductors, IRE, Transactions on Microwave Theory and Techniques, Vol MTT 6, № 1, 5

100 Bloembergen N, Electron Spin and Phonon Equilibrium in Masers, Phys Rev, **109**, 2209

101 Bolef D I, Chester P F, Some Techniques of Microwave Generation and Amplification using Electron Spin States in Solids, IRE, Transactions on Microwave Theory and Techniques, Vol MTT 6, № 1 47.

102 Бункин Ф В, Об инверсии уровней зеемановского расщепления, ЖЭТФ (в печати)

103 Chester P F, Wagner P E, Castle J G, Two Level Solid State Maser, Phys Rev, **110**, 281

104 Clogston A M, Susceptibility of the three level Maser, Phys Chem Solids, **4**, 271

105 Culvahouse J W, Pipkin F H Experimental Study of Spin Lattice Relaxation Times in Arsenic-Doped Silicon, Phys Rev, **199**, 319

106 Dehmelt H G, Spin Resonance of Free Electrons Polarized by Exchange Collisions, Phys Rev, **109**, 381

107 Фань Н Н, Поглощение инфракрасного излучения в полупроводнике, Усп физич наук, **64**, 315

108 Фаин В М, Квантовые явления в радиодиапазоне, Усп физич наук, **64**, 273

109 Feher G, Gordon J P, Buehler E, Gere E A, Thurmond C D, Spontaneous Emission of Radiation from an Electron Spin System, Phys Rev, **109**, 221

110. George W D, W W V Standard Frequency Transmissions, Proc IRE, **46**, 919

111 Helmer, Muler, Calculations and Measurements of the Noise Figure of a Maser Amplifier, IRE Transactions on M T T, MTT-6, 210

112 Зверев Г М, Корниенко Л С, Маненков А А, Прохоров А М, Парамагнитный усилитель и генератор на хромовом корунде, ЖЭТФ, **34**, 1660

113 Карпов Н В, Чижачев Б М, О чувствительности радиотелескопа при малых уровнях входных шумов, Радиотехника и электроника (в печати)

114 Карпов Н В, Чижачев Б М, О чувствительности радиометра с малым уровнем собственных шумов (в квантовой области), Радиотехника и электроника (в печати)

115 Kikuchy C, Maser Action in Ruby, Phys Rev, **109**, 1392

116 Markhov G, Kikuchy C, Lambe J, Terhune R W, The University of Michigan Engineering Research Institute Ann Arbor, Michigan, Maser Action in Ruby, Phys Rev, **109**, 1399

117 McWhorter A I, Meyer J W, Solid State Maser Amplifier, Phys Rev, **109**, 312

117a McWhorter A I, Adams F R, System Noise Measurement of Solid-State Maser, Proc IRE, **46**, 913

118 Ораевский А Н, К теории молекулярного генератора, Радиотехника и электроника 4, 718
119 Пашинин П П, Прохоров А М, Измерение времени спин-решеточной релаксации Cr^{3+} в корунде, ЖЭТФ 34, 777
120 Прохоров А М, О молекулярном усилителе и генераторе на субмиллиметровых волнах, ЖЭТФ, 34, 1658
121 Richardson J M, Experimental Evaluation of the Oxigen Microwave Absorption as a Possible Atomic Frequency Standart, Journ Appl Phys, 29, 137.
122 Scovil H E D, The Three-Level Solid State Maser, IRE, Transactions on Microwave Theory and Techniques, vol MTT 6, № 1, 29
123 Strandberg M W P, Spin Lattice Relaxation, Phys Rev, 110, 65
124 Strandberg M W P, Davis C F, Faughnen B W, Kyhl R L, Wolga G J, Operation of Solid-State Quantum-Mechanical Amplifier Phys Rev 109, 1988
125 Townes C H, Masers, Journ Appl Phys 29, 238
126 Vonbun F O, Analysis of Multipole State Separator and Focuser for Polarizable Molecules Journ Appl Phys, 29, 632
127 Wells W H, Maser Oscillator with One Beam through two Cavities, Journ. Appl Phys, 29, 714

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Алми (Almy G M) 178
Амодт (Aamodt L G) 8, 60
Андерсон П (Anderson P W) 8, 313, 320, 321, 323–326, 328, 330, 333
Андерсон Р (Anderson R S) 176, 329 331, 395
Артман (Artman J O) 175, 331
Аутлер (Autler S H) 255, 257, 258, 312, 393

Бардин (Bardeen J) 151 158, 160 161, 163
Баркер (Barker L J) 46, 278 280 281
Баркхалтер (Burkhalter J H) 176, 395
Барнес (Barnes R G) 211, 212
Бартунек (Bartunek P F) 46
Барчуков 398
Барьоль (Barriol J) 232
Басов 384
Башкович (Bushkovitch A V) 327
Бедард (Bedard F D) 183, 194, 195 228
Беккер (Becker G J) 312, 393
Бенедикт Т (Benedict J S) 8
Бенедикт (Benedict W S) 107
Беннетт (Bennett W S) 432
Берд (Bird G R) 220, 399, 444
Берингер (Beringer R) 8 140, 141, 183, 189, 228, 270—272, 331, 391, 395 408
Бернбаум (Birnbaum G) 312 313 333 337, 417
Беррус (Burrus C A) 183 195 228 410
Бете (Bethe H A) 126, 136, 159
Бетц (Betz O) 125
Бечер (Bacher R F) 136 139
Берсон (Bersohn) 165
Биденхарн (Biedenharn L C) 162 166
Бирс (Beers Y) 141, 396
Блатт (Blatt J M) 162 166
Блини (Bleaney B) 283, 310 313, 325 326 333 335, 352, 389, 391
Блохинцев 250
Блум (Bloom S) 317
Бор Н (Bohr N) 22 124
Борн (Born M) 17 337
Брант (Brandt W H) 179
Браувер (Brouwer F) 232
Браун (Brown S C) 127
Бреит (Breit G) 137 139
Брэгг (Bragg J K) 93 109, 153, 154 157 226, 283
Будó (Budo A) 176, 177, 179, 272
Буркхард (Burkhard D G) 8, 293 295 297, 299, 301
Бэрд (Baird D H) 358

Вайзель (Weizel W) 171
Вайнштейн (Weinstein R) 127
Вайскопф (Weisskopf V F) 305 306 309—313 319, 320, 373
Ванг С (Wang S C) 89
Ванг Г (Wang I C) 135
Ван дер Циль (Van der Ziel A) 373
Ван Флек (Van Vleck J H) 67, 149, 169, 173, 177, 180, 181, 183 184, 192, 199, 208, 305 306, 309—313, 320, 331, 373, 423
Ватсон (Watson G N) 289, 476
Вебер Л (Weber L R) 89, 106
Вебер Дж (Weber J) 327
Вейнгартен (Weingarten J R) 313, 393
Вейс (Weiss M T) 284, 285, 383
Венкатесварлу (Venkateswarlu P) 85
Вентинк (Wentink F) 245, 283, 374 376 383
Вессель (Wessel G) 385
Вессон (Wesson L G) 583
Вестеркамп (Westerkamp J J) 42
Вик (Wick G C) 27
Вильсон (Wilson E B) 8 15, 17, 19, 31, 45 70, 77, 106 108, 109, 114, 149, 234 235, 248, 284, 299, 374, 376, 378, 423
Вильямс Д (Williams D) 91, 273
Вильямс Н (Williams N H) 7
Вильямс Р (Williams R C) 124
Вильямс У (Williams W J) 124
Волков (Volkov A) 529

Габриель (Gabriel W F) 426
Гайтлер (Heitler W) 307
Галахер (Gallagher J J) 183 194 195, 228
Галловей (Galloway W C) 426
Гамильтон (Gamilton L R) 360
Гарсия де Кеведо (Garcia de Quevedo J J) 432
Гаудсмит (Goudsmit S A) 114, 119 125 137, 138
Гендерсон (Henderson R S) 183 184, 206
Генри (Henry N F) 189, 228 271 272
Герц (Hertz) 338
Герцберг (Herzberg G) 18 20, 22, 31, 36 37, 55 79, 83 87, 114, 169 285 292 583
Герцог (Herzog B) 8
Гешвинд (Geschwind S) 50 52 65 155 336, 370 375, 380, 383
Гильберт (Gilbert C) 179
Гильям (Gilham O R) 395, 414
Гинзбург (Ginsburg N) 89, 106
Глаголева Аркадьева 404
Гобау (Gobau G) 358
Говард Дж (Howard J B) 106

Ховард Р (Howard R R) 313, 321, 326—328, 330
Гокхоул (Gokhale B V) 176, 331
Голе (Golay M J E) 408
Гольдман (Goldman I I) 212
Голдштейн Дж (Goldstein J H) 226
Гольдштейн Т (Holstein T) 308
Горди (Gordy W) 149, 176, 183, 195, 219, 228, 283, 331, 358, 370, 372, 395, 407, 408, 410—412 414 423
Гордон А (Gordon A R) 101
Гордон Дж (Gordon J P) 206—208, 304, 331, 384, 386, 430
Грин (Green A L S) 665
Гринхоу (Greenhow C) 328
Гротриан (Grotrian W) 124
Гуд (Good W E) 149, 209, 283, 301, 376, 383
Гуинн (Gwinn W D) 157, 301, 302
Гунд (Hund F) 169—173, 176, 177, 179, 180, 182, 186—190, 193, 228, 259, 260, 263, 271
Гюнтер Мор (Gunther Mohr G R) 51, 52, 65, 67, 135, 192, 206, 208, 209, 383

Данош (Danos M) 336, 383
Данхем (Danham J L) 20—22, 26
Дебаи (Debye P) 305, 306, 308, 313
Дейли (Dailey B P) 8, 149, 210, 214, 218, 219, 242 244, 400, 423, 434
Дейхоф (Dayhoff E S) 126, 424
Демельт (Dehmelt H G) 140 141
Деннисон (Dennison D M) 76, 82, 89, 95, 106, 275, 277, 278, 280 281, 283, 284, 287 289, 290, 293 295—297, 301
Де Хаар (De Heer J) 84
Джаван (Javan A) 77, 155 226, 278
Джаккарино (Jaccarino V) 137
Джен (Jen C K) 8 263 267, 390, 392, 395
Джонсон Г (Johnson H R) 304 383, 384
Джонсон К (Johnson C M) 8, 176, 183, 194, 195, 228, 329, 407, 409, 410, 414
Джонсон Р (Johnson R D) 301, 303
Джоргенсен (Jorgensen T Jr) 25
Дик Г (Dieke G H) 90, 181
Дик Р (Dicke R H) 304, 388, 401, 402
Диккинсон (Dickinson W C) 199
Дин (Dean L B, Jr) 330
Дирак (Dirac P A M) 124
Дойч (Deutsch M) 127
Дрейсер (Dreicer H) 304, 384
Дринкуотер (Drinkwater J W) 124
Дусманис (Dousmanis G) 8, 60, 181, 182, 186, 190, 194, 195, 212, 228, 400, 585
Душман (Dushman S) 399
Дэвис (Davis L) 139
Дю Монд (DuMond J W M) 24, 675

Захариас (Zacharias J R) 139, 192, 203
Зомплен (Zemplen J) 272

Иваш (Ivash E V) 296, 301
Ингерсол (Ingersoll J G) 331
Исидзу (Ishidzu I) 162
Ито (Ito I) 165

Казимир (Casimir H. B G) 66 153, 146, 211 212, 449

Калугина 404
Калшоу (Culshaw W) 414
Кандлер (Candler A C) 114
Карлсон (Carlson R O) 384
Карплус (Karplus R) 127, 254, 309, 335
Каррара (Carrara N) 97
Картер (Carter R L) 432
Кастл (Castle J G) 189, 270—272, 391, 395
Кахан (Kahan T) 414
Кейльхольц (Keilholtz G W) 434, 442
Келлог (Kellogg J M B) 192, 203, 385
Кесслер (Kessler M) 373
Кестер (Coester F) 264, 269, 270
Кивельсон (Kivelson D) 89, 108, 109, 293
Кил (Kyhl R L) 149, 245, 283, 374, 376, 383, 423
Кинг Г (King G W) 86, 92, 93, 95, 97, 101, 234, 505, 528
Кинг Д (King D D) 410
Кинг Дж (King J G) 137
Кинг У (King W C) 8, 410—412
Кислюк (Kisliuk P) 437, 438
Кистяковский (Kistiakowsky G B) 90
Клейн А (Klein A) 127
Клеин Дж (Klein J A) 8, 311, 312, 335 406, 409, 410, 413
Клитон (Cleeton C E) 7
Книпп (Knipp J K) 360
Кнудсен (Knudsen M) 336
Кодзима (Kojima S) 165
Колер (Koehler J S) 287, 289, 290, 301
Коллинс (Collins G B) 362
Колс (Colcs D K) 8, 48, 149, 209, 283, 293 301, 370, 383, 419
Комет (Comet S) 505
Компфнер (Kompfner R) 362
Кондон (Condon L U) 32, 67, 98,114, 140 165 169, 176, 239, 249
Корнуэлл (Cornwell C D) 400
Костейн (Costain C C) 279, 283, 284
Котани (Kotani M) 227
Коэн (Cohen L R) 24, 675
Крамерс (Kramers H A) 174, 309
Креичмен (Kraitchman J) 8 60, 155, 472
Кристи (Christy A) 180
Крониг (Kronig R de L) 17, 200
Кросс (Cross P C) 86, 92, 93, 95, 97, 101 109, 234, 505, 528
Кроссвайт (Crosswhite) 181
Крофорд М (Crawford M F) 138
Крофорд Ф (Crawford F H) 25
Кук (Cooke S P) 432
Кули (Cooley J P) 404, 408
Кун Дж (Coon J) 184
Кун Х (Kuhn H) 315 317
Куш (Kusch P) 137, 140 141
Кьюппер (Kuper J B H) 360
Кэмбл (Kemble L C) 66

Лайд (Lide D R) 8, 97, 293, 299
Лайнс (Lines A W) 405
Лайонс (Lyons H) 8, 357 375, 383, 396 417, 427, 429, 432, 433
Ламонт (Lamont H R L) 331, 351, 432
Ласстре (Lassettre L W) 330
Лебедев 403
Левицкая (Lewitzky M) 404
Ленгдел (Lengyel B A) 414
Леслн (Leslie D C M) 325

Ли (Lee C. A.) 384
Ливингстон (Livingston R.) 395
Лин (Lin C. C.) 299
Линдхольм (Lindholm E.) 318, 319
Ломбардини (Lombardini P.) 97
Лондон (London F.) 314, 315, 317
Лоранс (Lawrance R. B.) 109, 383
Лорентц (Lorentz H. A.) 305, 306, 310, 311, 373
Лотшпейх (Lotspeich J.) 8, 278, 472
Лоу (Low W.) 210, 239, 241, 243
Лоубсер (Loubser J. H. N.) 311—313, 333, 352, 406, 409, 413
Лумис (Loomis C. C.) 383
Лью (Lew H.) 385
Лэкнер (Lackner H.) 329, 332
Лэмб (Lamb W. E., Jr.) 125, 126, 232, 304, 393

Майерс (Myers R. J.) 157, 301, 302
Майкельсон (Michelson) 414
Майс (Mays J. M.) 396, 397, 400
Мак-Афи (McAfee K. B., Jr.) 184, 191, 374, 376, 378, 395
Макдермотт (McDermott N. M.) 467
Мамфорд (Mumford W. W.) 354
Мандел (Mandel M.) 27
Маргенау (Margenau H.) 271, 309, 313, 314, 317, 318, 326, 329, 333
Мекке (Mecke R.) 91, 665
Мелликен (Mulliken R. S.) 171, 173, 180
Менг (Meng C. Y.) 331
Меннинг (Manning M. F.) 277, 278
Меррит (Merritt F. R.) 48, 164, 250, 251, 432, 433
Миллер (Miller S. L.) 59, 60, 175, 176, 190, 227
Мильман (Millman S.) 362, 385, 406
Минден (Minden H. T.) 50, 77
Михэм (Meacham L. A.) 419
Мицушима (Mizushima M.) 85, 165, 176, 240, 326, 330
Мозер (Moser P.) 332
Монтгомери (Montgomery C. C.) 351, 352, 354, 361, 366, 391, 417, 419, 422, 425, 426, 432
Морган (Morgan H. W.) 434, 442
Морз (Morse P. M.) 18, 19
Мотт (Mott N. F.) 15
Мэдиссон (Madison T. C.) 283
Мэрпот (Maryott A. A.) 312, 313, 333, 337
Мюллер (Muller C. A.) 141

Найт (Knight G.) 96, 155
Наккольс (Nuckolls R. G.) 357, 375, 378, 396
Невин (Nevin T. E.) 179
Нетеркот (Nethercot A. H.) 8, 311, 312, 333, 404, 406, 409, 410, 413
Никольс (Nicholls E. F.) 403
Нильсен А. (Nielsen A. H.) 38, 42
Нильсен Х. (Nielsen H. H.) 36, 38—42, 82, 84, 108, 283, 284
Ниренберг (Nierenberg W. A.) 241
Нишикава (Nishikawa T.) 141, 391, 396
Новик (Novick R.) 8
Нортон (Norton L. E.) 432

Ньютон (Newton R. R.) 278, 281
Ньюэлл (Newell G., Jr.) 304, 388

Оби (Obi S. Y.) 162
Оппенгеймер (Oppenheimer J. R.) 17

Пастернак (Pasternack S.) 124
Паулинг (Pauling L.) 15, 17, 19, 31, 45, 70, 114, 119, 123, 213, 219, 220, 222
Пауль (Paul W.) 387
Паунд (Pound R. V.) 365, 380, 425, 426, 432
Пекерис (Pekeris C. L.) 19
Пенроуз (Penrose R. P.) 283, 310, 325, 326, 333, 335, 352, 389, 391
Перлман (Perlman I.) 665
Перо (Perot) 414
Перселл (Purcell E. M.) 141
Петерс (Peters C. N.) 333
Пиппард (Pippard A. B.) 414
Пирс (Pierce J. R.) 361, 362, 404
Пит (Pit H. F.) 419
Питенполь (Pietenpol W. J.) 91
Плачек (Placzek G.) 76, 77
Поли (Poley S.) 476
Поллард (Pollard E. C.) 342, 380
Посс (Poss H. L.) 665
Пост (Post E. J.) 419
Поттер (Potter C. A.) 327
Притчард (Pritchard B. S.) 400
Продель (Prodell A. G.) 140, 141
Прохоров 384, 398

Раби (Rabi I. I.) 139, 192, 203, 241, 384
Райдаут (Rideout V. C.) 426
Райс К. (Rice K. K.) 400
Райс Ф. (Rice F. O.) 400
Райт (Wright N.) 82
Рака (Racah G.) 137, 162, 165
Рамзей (Ramsey N. F.) 138, 141, 192, 199, 203, 385, 386
Рандалл (Randall H. M.) 82, 89, 106
Резерфорд (Retherford R. C.) 125, 126, 304
Рейнуотер (Rainwater J.) 210
Рейтвизнер (Reitwiesner G.) 8, 91, 476
Ризор (Reesor G. E.) 125
Рихтер (Richter E.) 409
Ричардс (Richards P. I.) 333
Ричардсон (Richardson O.) 124
Робертс (Roberts A.) 141, 396
Роджерс (Rogers J. D.) 91
Рорбо (Rohrbaugh J. H.) 404, 408
Роуз А. (Rouse A. G.) 327
Роуз М. (Rose M. E.) 162, 166
Роусон (Rawson E. B.) 140, 183, 189, 228, 272
Роуэн (Rowen J. H.) 359
Рэджан (Ragan G. L.) 345, 357
Рэй (Ray B. S.) 86, 96
Рюгер (Rueger L. J.) 357, 375, 378, 396

Сазерленд (Sutherland G. B. B. M.) 279
Саккони (Sacconi L.) 97
Сандеман (Sandeman I.) 22
Сандерс (Sanders T. M.) 181, 182, 190, 191, 194, 195, 400
Сандерсон (Sanderson R. T.) 399
Сато (Sato M.) 162
Сатген (Satten R. A.) 137

Свердлов 92
Сегре (Segre E) 158 660
Сиоори (Scabor, G J) 66
Силви (Silver C) 585
Симонс (Simmons J W) 149 285 425
Сирветц (Sirvetz M H) 105 109 558
Скиннер (Skinner M) 126
Славский (Slawsky Z I) 82
Слетер (Slater J C) 117 546
Слотник (Slotnick M) 241
Слэгер (Slager D M) 329 403 410
Смайт (Smythe W R) 51 358
Смит А (Smith A C) 149
Смит Д (Smith D I) 313 55
Смит У (Smith W A) 5 80 176 211 [illegible] 321 526 552 595 452 454 442
Снайдер (Snyder H S) 555
Снеддон (Sneddon I N) 15
Соломон (Solomon A) 472
Соутерн (Southern A I) 454 442
Спитцер (Spitzer L) 317
Стартевант (Sturtevant J M) 342 580
Стернхеймер (Sternheimer R M) 212 216
Стивенсон (Stevenson D P) 222
Стикеи (Stacey J W R) 400
Ститч (Stitch M) 27
Стрендберг (Strandberg M W P) 8 109 149 176 245 266 267 272 285 28 304 351 574 576 583 584 39 425
Строк (Stroke H H) 137

Таллер (Tuller W G) 426
Танабе (Tanabe Y) 162
Танненбаум (Tannenbaum I) 301 302
Тауис (Towns C H) 27 42 48 50—52 60 65 67 135 151 158 160 161 165 164 175 176 181 190 192 194 195 207 208 210 214 218—220 226 227 239 241—244 250 251 255 257 258 283 304 310 312 525 535 [illegible] 562 570 584 586 400 406 409 410 415 427 450 432 435 457 458
Теллер (Teller E) 76 77 416
Терман (Terman F L) 551 419
Тернер (Turner J J) 8 91 476
Тер Хаар (ter Haar D) 19
Тетенбаум (Tetenbaum S I) 226
Тико (Tycko D) 212 216
Тинкхам (Tinkham M) 263 272
Тир (Tear J D) 403
Толанский (Tolansky S) 304 584
Томас (Thomas L H) 117 120 278 281 400
Торрей (Torrey H C) 564 411
Трибвассер (Trebwasser S) 126

Уайт J (White H E) 114 116 121 125
Уайт P (White R L) 203 205 209 226 83
Уокер (Walker P L) 337
Уитмер (Whitmer C A) 364 411
Уиттекер (Whittaker E J) 289
Уленбек (Uhlenbeck G E) 275 277
Уолкин (Walchli H E) 665
Уорнер (Warner A W) 419
Уоррен (Warren D E) 518
Уотерс (Waters W A) 400
Уотс (Watts R L) 373
Урт (Oort J N) 141
Уэллс (Wells A F) 42
Уэстон (Weston R T) 109

Фаури (Fabry) 414
Фаурикант (Fabricand E J) 584
Фано (Fano U) 240 241
Фелд (Feld B T) 96 159 155
Ферми (Fermi E) 117 158
Фини (Feeny L H) 552
Флетчер (Fletcher J W) 4 2
Фок (Fock V) 117
Фоли (Foley H M) 8 186 188 189 192 198 202 210 212 216 271 18 19 521 529 530
Фрелих (Frohlich H) 306
Фридбург (Friedburg H) 587
Фристром (Fristrom R M) 558
Фрош (Frosch R A) 8 186 188 189 192 202 271
Фрум (Froome K D) 417

Хаас (Haase L) 12
Хаггинс (Huggins M L) 220
Хадли (Hadley J N) 281
Хаппер (Happer R M) 86 92 95 95 97 101 254 505 525
Хашивара (Hagiwara S) 165
Хиртри (Hartree D A) 117
Харц (Hartz J R) 564 573
Хастон (Huston B L) 417
Хаустон (Houston W V) 124
Хебб (Hebb M H) 174 199
Хедрик (Hedrick J C) 374 420 421
Хехт (Hecht J) 203 297
Хершберг (Hershberger W D) 575 452
Хикин (Hickin J M) 4 2
Хикс (Hicks B L) 91 476
Хилд (Heald M A) 140 141
Хилл А (Hill A G) 141 596
Хилл Дж (Hill J J) 177 263
Хилл Р (Hill R M) 176 328
Хиллгер (Hillger R J) 109 283 59
Хоган (Hogan C J) 559
Холден А (Holden A N) 48 135 164 432 455
Холден С (Golden S) 95 109 154 2 4 235 248
Холландер (Hollander J M) 66
Хольштейн (Holstein T) 317
Хониг (Honig A) 27
Хорсфолл (Horsfall R J) 178

Цабель (Zabel C W) 139
Цангер (Zeiger H J) 207 208 304 384 586 430
Цаффарано (Zaffarano J R) 426
Цукада (Tsukada K) 165

Чанг (Chang J S) 82
Четтерджи (Chatterjee S K) 417
Чинн (Cinn R) 97

Шавлов (Schawlow A L) 15 158 181 190 191 195 209 38 400
Шарбо (Sharbaugh A H) 24 283 360 374 376 400
Шварц (Schwarz R) 267 269
Швингер (Schwinger J) 309 5
Шенг (Sheng H J) 278 280 281
Шеперд (Shepherd W G) 361
Шеффер (Shaffer W H) 39 82

Шимода (Shimoda K.) 141, 391—396, 433
Шифф (Schiff L. I.) 201
Шлэпп (Schlapp R.) 175
Шмидт (Schmid R.) 272
Шолл (Shaull J. M.) 419
Шортли (Shortley G. H.) 32, 67, 98, 114—140, 165—169, 176, 239
Шульман (Shulman R. G.) 42, 242—244
Шумакер (Schomaker V.) 222
Шутц (Schutz P. V.) 218

Эдсон (Edson W. A.) 507
Экк (Eck T. G.) 137
Эккарт (Eckart) 108
Энгельбрехт (Engelbrecht A.) 77
Энглер (Engler V.) 665
Эрландссон (Erlandsson G.) 154
Эрландссон (Erlandsson G.) 147
Эрлинг (Erling G.) 500
Эссен (Essen L.) 417
Эшбах (Eshbach J. R.) 266, 267, 390

Юз Х. (Hughes H. K.) 232, 235
Юз Р. (Hughes R. H.) 8, 48, 301, 374, 376—378, 434, 441, 444
Юэн (Ewen H. I.) 141

Яблонский (Jablonski A.) 315
Янагава (Yanagawa S.) 162
Янч (Jauch J. M.) 238

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Анализ химический 434—445
— — аппаратура 443—445
— — качественный 436—439
— — количественный 439—445
Асимметрии параметр Рэя 86
— параметры 86 87
Асимметричный волчок 84—86
— — ветви P, Q и R спектров 100—128
— — волновые функции 94—96
— заторможенное внутреннее движение 293—302
— — Зеемана эффект 266—268
— — инверсия 284—285
— — интенсивность переходов и правила отбора 94—102—329
— — квадрупольная связь 225—226
— — матричные элементы 94—102—329
— — сверхтонкая структура квадрупольная 155—157
— — — магнитная 189—191
— — симметрия 94—105
— — система асимметричных 86—91—472
— — уровни энергии 86—91—472
— структуры 109—113
— — уровни энергии 86—93—472—477—506
— — f 101—107
— — центробежное возмущение 105—109
— — частоты вращательных переходов 105—109
— — Штарка эффект 229—231—234—235—237—239—240
Атомные часы 416—427—433
Атомы Зеемана эффект 139—140
— квадрупольная связь 130—135—212—214
— магнитная сверхтонкая структура 135—143
— масса 665—674
— матричные элементы 122—123
— поглощение на сверхвысоких частотах 125—127
— правила отбора и интенсивности переходов 117—122—123—140—141
— сверхтонкая структура 125—127—145
— — — магнитный диполь 135—143
Атомная тонкая структура 119—122—124—127
— уровни энергии 114—122—124—141
— f 140—141

Бегущей волны лампа 62—363—390—397, 404—406
Болометры 366—393
Бора магнетон 119
Борна—Оппенгеймера приближение 17—167
Брэгга метод 153

Валентных связей приближение 56
Ван дер Ваальса силы 314
Ван Флека—Вайскопфа формализм 306—313
Векторная модель 120
Величина расщепления Δ тонкой структуры атомных спектров 120—124—156—139
Вещество Крамерса Бриллюэна метод 275—297
Водород атом 113—114—124—126—141—143
— волновые функции 114—117
Волноводы 340—358—412—413
— аттенюаторы 355—358—359
— вакуумные окна 356—57
— длина волны в волноводе 341
— затухание 344—49
— критическая волна 341
— миллиметровые волны 412—413
— направленные ответвители 353—355
— оптимальная длина 370
— отражения 346—349—371—374—397—399
— поля 341—344
— поршни 357
— согласование импедансов 347—349
— сочленения 356
— ферритовые устройства 358—359
— характеристическое сопротивление 346—349
Волновые функции асимметричного волчка 94—96
— атома водорода 114—117
— — внутреннее заторможенное вращение 288—289

Волновые функции двухатомная молекула 16, 18, 19
— — инверсия 73, 74, 275—277
— — линейная молекула 34, 40, 45
— — l-удвоение 40
— — симметричный волчок 65—75
— — спиновая 74, 75, 102—105
Волномеры 349—353, 357, 416, 417
Волчок жесткий 15, 16, 477, 505
Вращательно-колебательное взаимодействие, двухатомная молекула 16—28, 585
— — — линейная молекула 34—53, 585
— — — симметричный волчок 82—85, 585
Вращательные постоянные A 56, 86, 87, 585
— — B 20—28, 56, 86, 87, 585
— — C 56, 86, 87, 585
Вращательный резонанс 324—326, 329, 330

Гармоники сверхвысокочастотных генераторов 406, 407
Гармонического осциллятора приближение 93
Генераторы гармоник 365, 366, 410—412, 422
— молекулярные (квантовомеханические) 430, 431, 433
—сверхвысокочастотные 359—362, 403—407
— — стабилизация 382, 383
Геттеры 445
Гибридизация связей 213—223
Главное квантовое число n 116—119
— — — — дефект 118
Главные моменты инерции 54
— оси молекул 54, 55
Голе ячейка 408
Гунда схемы связи 169—172

Данхема коэффициенты 20—25
Двойная модуляция 372—375, 415
Двойные связи 221—225
Двухатомная молекула, волновые функции 16, 18, 19
— — вращательно-колебательное взаимодействие 16—28
— — интенсивности линий и правила отбора 28—33, 69
— — матричные элементы 29—33
— — структура 23—25
— — уровни энергии 16, 17, 20—22
— — f 29, 30
— — центробежное возмущение 20—22
— — частоты вращательных переходов 15, 16, 22
Детекторы сверхвысокочастотные, кристаллические 364—366, 407—410
Детекторы сверхвысокочастотные, миллиметровые волны 407—410
— — тепловые 364—366, 393, 407, 408
Дипольный момент, вызванный вырожденными колебаниями 85
— — знак 269
— — изменение в зависимости от колебательных состояний 246
— — измерение 246
— — матричные элементы 30—33, 41, 42, 78, 94—102, 528
— — таблица 586
Дирака теория водородного атома 124
Дискриминатор, резонансный объем 424—426
Дисперсия вблизи сверхвысокочастотной линии поглощения 306—310, 370, 390, 429, 430
Диссоциации энергия 18
Диэлектрическая постоянная поглощающего газа 306—310, 429, 430
Добротность резонаторов Q 350, 351
Допплеровское уширение 303, 304, 382—388

Естественная ширина линии 303, 304
g-фактор молекулярный 261, 264—269
— — электронный спин 140
— — ядерный 136

Запрещенные переходы, эффект Штарка 246—250
Заторможенное внутреннее движение 286—291 (см. также Инверсия)
— — — асимметричный волчок 293—302
— — — волновые функции 288, 289
— — — потенциальный барьер 273—275, 288, 290—293, 295—299, 301, 302
— — — правила отбора 299—301
— — — симметричный волчок 273—275, 286—293, 299, 300
Затухание 369—371, 390, 394, 398, 399
— минимальное обнаруживаемое 369—371, 390
— постоянная 345
Зеемана эффект 139, 140, 197—199, 259—272, 394—396
— — асимметричный волчок 266—268
— — атом 139, 140
— — измерение 394—396
— — круговая поляризация сверхвысокочастотного поля 262, 263
— — молекулы в $^1\Sigma$-состоянии 197—199, 259, 264—269
— — парамагнитные молекулы 259—264
— — переходы между компонентами 140, 270—272

Зеемана эффект поперечный, σ компоненты 261
— — правила отбора 261—263, 270
— — при Λ и ли K удвоении 263, 264
— — — наличии сверхтонкой структуры 139, 140, 264
— — продольный, π компоненты 261
— — радиоспектроскопы 379, 394—396
— — симметричный волчок 267
— — слабые поля 259, 260
— — с эффектом Штарка 269, 270

Изотопические массы 665
— — отношение 22, 25—28, 49—53, 60—65
Изотопический анализ 442, 443
Изотопов распространенность 665
I J взаимодействие 185, 202—206
— линейная молекула 203—206
— магнитная сверхтонкая структура 185, 202—209
Инверсия 67—75, 77—80, 206—209, 230 238, 273—284
— асимметричные формы аммиака 284 285
— волновые функции 73, 74 275—277
— магнитная сверхтонкая структура 206—209
— потенциальный барьер 70—73, 273—283
— симметрия по отношению к инверсии 70—73
— тонкая структура 279—286
— уровни энергии 68—73, 273 276
— частоты переходов 71—73, 279—286
— Штарка эффект 230, 238
Инородные молекулы, уширение вещества соударений с ними 326—329
Интенсивности переходов, абсолютная 309, 310
— — асимметричный волчок 94—102, 529
— — атомы 122, 123, 140, 141
— — двухатомная молекула 28—33
— — интегральная 309, 310, 439
— — линейная молекула 34
— — максимальная 33, 80, 102, 308 439—441
— — сверхтонкая структура 146—148, 163—166, 451
— — симметричный волчок 77—80
— — температурная зависимость 33, 332
— — тонкая структура 122, 123, 451
— — Штарка эффект 235—237, 241, 242, 246—248
Интерферометры сверхвысокочастотные 414, 415
Ионный характер связи 217—225
Искровые генераторы миллиметровых волн 403, 404

Казимира функции 146 449, 451
Квадрупольная сверхтонкая структура 130—135, 144—166 451
— — — асимметричный волчок 153—157
— — — второго порядка поправка к энергии сверхтонкого расщепления 152, 153 167
— — — интенсивности компонент и правила отбора 146—148 163—166 451
— — — интерпретация констант связей 210—226
— — линейные молекулы 145—148 451
— — — матричные элементы 150 151, 157, 163—166
— — — обусловленная несколькими ядрами одной молекулы 159—166
— — — симметричный волчок 148—150
Квадрупольная связь 130—135, 144—166, 210—228 585
— асимметричный волчок 225, 226
— — асимметрия связи 155—157, 225, 226
— — атомы 130—135, 212—214
— — молекулы 212—226, 585
Квадрупольный момент, молекулярный 327—330
— — ядерный 130—135, 144—166, 665
Кеезома ориентирующие силы 314, 330
Клистроны 360—362, 404—407
Ковалентные связи 212—225
— — кратные 221—225
— — радиусы 220—225
— — угол между связями 220
Колебании типы, линейная молекула 35
— — симметричный волчок 82—85
Колебательные частоты, таблица 585—663
Кориолисовы силы 38, 39
Космические источники сверхвысокочастотного излучения 141—143, 401, 402
Коэффициент преломления воздуха 417
Крамерса—Кронига уравнение 309
Кратные связи 221, 222
Кристаллический генератор гармоник 36 410—412
Кристаллические детекторы 363—366 407—410
— — импеданс 363, 376
— — крепление в волноводе 365 366, 407—410
— — шумы 363—366
Куна, Лондона теория 315

L 121, 122, 168—171
Ламберта закон 333
Лармора теорема 197
Линейная молекула, волновые функции 34, 40, 45
— — вращательно-колебательное взаимодействие 34—53
— — I·J-взаимодействие 203—206
— — интенсивности переходов 34, 41
— — квадрупольная сверхтонкая структура 145—148, 451
— — колебаний типы 35
— — моменты инерции 47, 54
— — структура 37, 48
— — уровни энергии 34—47
— — центробежное возмущение 34, 38, 40, 41
— — частоты вращательных переходов 40, 41
— — Штарка эффект 229—234
Линии форма 306—313, 373 (См. также Линии ширины), Ван-Флека—Вайскопфа
— — высокое давление 310—313, 332, 333
— — лоренцова 305, 310, 311, 373
Линии ширина 303—337, 381—388
— — генератора флуктуации 381—383
— — доплеровская 303, 304, 381—388
— — естественная 303, 304
— — зависимость от давления 303, 305—333, 381, 439—441
— — — — температуры 331, 332
— — измерение 373
— — модуляция 379—383
— — насыщение 333—336, 381—383
— — столкновения со стенками 336, 337, 381
l—орбитальное квантовое число (атомы) 116
L-связи разрыв 26, 27, 173, 174
l-удвоение 39—43, 82—84, 154, 585
— волновые функции 40
— матричные элементы 41
— правила отбора 41
— Штарка эффект 234
Лэмба сдвиг 124—127
Λ-удвоение 172, 179—183, 263
— Зеемана эффект 263

Магнетон Бора 119
— ядерный 136
Магнетроны 362, 363, 404—407
Магнитная молекулярная модуляция 379, 391, 433
Магнитная сверхтонкая структура, атомы 135—143
— — — I·J-взаимодействие 185, 202—209
— — — инверсия 206—209
Магнитная сверхтонкая структура интерпретация констант связи 227, 228
— — — Λ-дублеты 192—195
— — — молекул 185—209
— — — NH_3 207—209
— — — нелинейные молекулы 190, 191, 206—209
— — — — — — с отличным от нуля электронным угловым моментом 189, 190
— — — схемы связи 187—189
Магнитное квантовое число *m* (атомы) 116
Магнитный момент, молекулярный 261—269
— — — знак 262, 263
— — — измерение 395
— — — происхождение 264—266
Маикельсона интерферометр 414
Максвелла уравнения 338—340
Массы атомные 665—674
Массы ядерные 22—28, 49—53, 60, 65, 665
— — измерение 25—28, 49—53
Матричные элементы, асимметричный волчок 94—102
— — атом 122, 123
— — двухатомные молекулы 29—33
— — дипольный момент 30—33, 41, 42, 78, 94—102, 528
— — квадрупольная сверхтонкая структура 150, 151, 157, 163—166
— — *l*-удвоение 41
— — множители 97
— — симметричный волчок 78
Матье уравнение 289
— — приближение с помощью уравнения Матье для асимметричного волчка 93
Межатомные расстояния 18, 22, 23, 47—49, 59—65, 109—113
Межмолекулярные силы 313—315, 323—330
— — диполь-дипольные 314, 323, 324, 329, 330
— — диполь-квадрупольные 314, 327, 328, 330
— — диполя с наведенным диполем взаимодействие 314, 324
— — квадруполя с наведенным диполем взаимодействие 314, 324, 328, 329
— — Кеезома, ориентирующие 314, 329, 330
— — короткодействующие 314, 329
Миллиметровые волны 403—415
— — волноводы 412, 413
— — генераторы 403—412
— — распространение 413
— — спектроскопы 414
— — — с дифракционной решеткой 413

Модуляция высокочастотная 250—258
— источника (двоиная) 372—374, 414
— линия ширины 379—383
— магнитная молекулярная 379, 380, 391, 433
— резонансная 255—258
— уширение линии 381, 382
— электрическая молекулярная 243 250—258, 374—379, 414, 433
Молекулярные константы 585
Молекулярный (квантовомеханический) усилитель и генератор (Maser) 386—388, 430, 431, 433
Молекулярных пучков метод 203, 384—388
— — радиоспектроскоп 383—388, 397
Моменты инерции 47, 49
— линеиной многоатомной молекулы 47
— — — трехатомной молекулы 47, 54
— — произвольной молекулы 54
— — симметричного волчка 58, 59
Мост сверхвысокочастотный 380, 381, 383

Насыщение спектральных линий 333—336, 381—383
Неполярные газы, поглощение 337
— молекулы, переходы, вызванные электрическим полем 249, 250
Несбалансированных p электронов количество, U_p 217, 218, 221—225
Нормальные колебания 35
— координаты 35
Нулевые колебания поля 20—28, 35—39, 41, 45, 46, 48, 50, 51, 59

Обменная энергия 213, 214
Обратной волны лампы 362, 363, 404—406
Объемные резонаторы 349—353, 389—392, 415—417
— — настроечные поршни 357
— — связь с волноводом 351—353 389—392, 417
— — спектроскопы 389—394
Относительности принцип 341

Парамагнитные молекулы 167—184
— — вращательные уровни энергии 172—184
— — Гунда схемы связи 169—172
— — Зеемана эффект 259—264
— — способ описания 167—169
Паули принцип 122
Паунда схема стабилизации 424—426, 432
p_π электроны 221, 223, 226, 228
p_σ электроны 216, 218, 221, 223, 224, 226
Π состояния 169, 178, 180—183, 192—195, 228, 260
Планка постоянная, измерение 23
Плоские молекулы 57, 58, 102, 103
Поглощающая ячеика, волноводная 243, 244, 268—271, 379 396—399, 412, 413, 443—445
— — — для химического анализа 443—445
— — — окна 396, 397, 399
— — — отражения 371, 372, 397—399, 442—444
— — — высокие температуры 396, 397
— — магнитной молекулярной модуляции 379
— — для химически активных веществ 400, 444
— — электрической молекулярной модуляции 243, 244, 374, 375, 444
— — ненастроенный объем 392—394
— — обезлаживание 445
— — резонансный объем 389—392, 444
Поглощение, вызванное сжатием газа 337
«Подавление» орбитального движения электронов 169
Позитроний 126, 127
Пойнтинга вектор 339
Полного момента количества движения проекции P_x, P_y, P , 55, 56, 86
Поляризация магнитная 199
— молекул электрическим полем 230
Поправка второго порядка к энергии сверхтонкого расщепления 153—155, 467
Потенциал, ангармоничность 26, 36—38, 107
— Данхема 20
— линеиной трехатомной молекулы для малых смещений атомов 35—37, 44
— межатомный 16—18, 35—38, 69—71, 273—283
— Менинга 277, 278
— Морза 18, 22
— Ньютона—Томаса 277, 278
Потенциальный барьер, внутреннее заторможенное движение 273—275, 288, 290—293, 295—299, 301—302
— — инверсия 70 73, 273—283
Правила отбора, асимметричный волчок 94—102
— — атомы 117, 122, 140, 141
— — двухатомная молекула 30—33, 69
— — заторможенные внутренние движения 299—301
— Зеемана эффект 261—263, 270
— — квадрупольная сверхтонкая структура 146

Правила отбора, l-удвоение 41
— — симметричный волчок 57
— — Штарка эффект 231, 246—248
Приведенная масса 18, 278
Производная электрического поля 133, 134, 210, 212—227, 665
— — — расчет для молекул 216—226
— — — экранирование замкнутыми оболочками 214—216
Прямоугольная модуляция 374, 375
Псевдоквадрупольное взаимодействие 174, 176, 177, 198, 199

Радикалы свободные 167, 171, 179, 181—183, 195, 222, 400
Радиоспектроскопы, высокие и низкие температуры 396, 397
— Зеемана эффект 379, 394—396
— интенсивности и формы линии измерения 392—394, 397—399
— источника модуляции 372, 373
— магнитная молекулярная модуляция 379
— миллиметровые волны 413, 414
— молекулярный пучок 383—388, 397
— мостовые 380, 381, 383
— наполнение исследуемыми газами 399, 400
— общие принципы 13, 368, 369
— отражения в волноводах 371—374, 381, 397—399
— предельная чувствительность 369—372, 390
— радиометры 400—402
— свободные радикалы 400
— с высокой разрешающей способностью 381—388
— — объемными резонаторами 389—396
— супергетеродинные приемники 380—384
— усилители модуляционной частоты 375—379
— частоты модуляции выбор 379, 380
— штарковская волна 388
— электрическая молекулярная модуляция 243—245, 374—379, 383
Рака коэффициенты 162
Распространение сверхвысокочастотного излучения в веществе 338—340
Расстояния межатомные 18, 22, 23, 47—49, 59—65, 109—113, 225—245, 585
Резонанс на отрицательной частоте 334
— связей 217, 222
Резонансная модуляция, Штарк-эффект 255—258
Резонаторы кварцевые, стандартные частоты 418—422
Ридберга постоянная 117
Ридберга—Ритца уравнение 138

Сверхтонкая структура, атомы 123, 127—143
Сверхтонкая структура, Зеемана эффект 139, 140, 264
— — интенсивности компонент 146—148, 163—166, 451
— — магнитный диполь 135—143, 185—209
— — — — атомы 135—143
— — — — Λ-дублеты 192—195
— — — — I J-взаимодействие 185, 202—206
— — — — интерпретация констант связи 227, 228
— — — — молекулы 184—209
— — — — с отличным от нуля электронным угловым моментом 189, 190
— — — — нелинейные молекулы 190, 191, 206—209
— — — — нелинейные молекулы в $^1\Sigma$-состоянии 206—209
— — — — NH_3 206—209
— — — — схемы связи 187—189
— — магнитный октуполь 137, 138
— — электрический квадруполь 130—135, 144—166, 451
— — — — асимметричный волчок 153—157
— — — — интенсивности 146—148, 163—166, 451
— — — — интерпретация констант связи 210—226
— — — — линейная молекула 145—148, 451
— — — — несколько квадрупольных ядер 159—166
— — — — симметричный волчок 148—150
— — Штарка эффект 237—243
— — электрический шестнадцатиполь 129, 130
Сверхтонкое удвоение 194, 208, 209
Связи угол, гибридизация 219—221
— условия, двухатомная молекула 19
Σ-состояния 169, 174—177, 180, 195—209, 227, 259
Сила перехода S 97—101, 529
Симметричный волчок 54
— — волновые функции 65—75
— — вращательно колебательное взаимодействие 82—85, 279—284
— — вытянутый 57, 86, 472
— — заторможенное внутреннее движение 273—275, 286—293, 299, 300
— — Зеемана эффект 267
— — инверсия 67—75, 77—80, 273—284
— — интенсивности переходов и правила отбора 57, 69, 77—80
— — колебаний типы 82—85

Симметричный волчок, матричные элементы 78
— — моменты инерции 58, 59
— — сверхтонкая структура квадрупольная 148—150, 451
— — — — магнитная 206—209
— — симметрия 67—77
— — со случайно совпавшими моментами инерции 55, 57, 94, 149, 150
— — сплюснутый 57, 86, 472
— — структура 59—64
— — уровни энергии 55, 56, 67, 70—72
— — f 78—80
— — центробежное возмущение 81, 82
— — частоты вращательных переходов 57, 81, 82
— — Штарка эффект 229, 230, 234, 238, 239, 254
Синхронный усилитель 376—379
Скин слои 340
Скольжения эффект электронный 27, 200, 201, 205, 209, 265
Слегка асимметричный волчок, уровни энергии 86—91, 472
Соответствия принцип 93
Сопряженные связи 36
Спектроскопическая стабильность 310
Спин ядерный 127—130, 136—138, 147—150, 168, 665
Спинового связи разрыв 177—179
Спиновые волновые функции 74, 75, 102—105
Спин-спиновое взаимодействие между ядрами 191, 192
Стабилизация сверхвысокочастотных генераторов 422—433
— — — с помощью объемного резонатора 423—425
— — — — — опорного генератора 422, 423
— — — — — спектральной линии поглощения 425—430
Статистические веса 76 77, 102—105
Столкновения адиабатические 316
— диабатические 316
Структура, асимметричный волчок 109—113
— двухатомные молекулы 23—25
— линейные молекулы 37, 48
— симметричный волчок 59—64
Сферический волчок 57

Температура астрономических источников 142
— интенсивность линии 33, 332, 333
— ширина линии 331, 332
Тепловые шумы 364, 369—371
Терм, мультиплетность 119
Тонкая структура, атомы 119—122, 124—127
— — инверсия 279—286
— — интенсивности переходов 122, 123, 451
— — обращенная 181
— — постоянная α 121
— — регулярная 181
Трансформатор четвертьволновый 348

Уровни энергии, асимметричный волчок 86—93, 472, 477, 506
— — атом 114—122 124—141
— — водородного атома 114—117, 124—127, 141—143
— — двухатомная молекула 16, 17, 20—22
— — жесткий волчок 477, 506
— — инверсия 68—73, 273—276
— — квадрупольная сверхтонкая структура 145—163, 451
— — линейная молекула 34—47
— — симметричный волчок 55, 56, 67, 70—72
Усилители модуляции частоты 376—379
— молекулярные 386—388, 430, 431, 433
— синхронные 376—379
Уширение, обусловленное давлением 303, 305 333
— — — высокие давления 310—313, 332, 333
— — — межмолекулярные силы 314, 315, 323—330
— — — статистическая теория 314, 315—320, 325, 326
— — — столкновений теория 305—313, 314—333
— — — форма линии 305—313, 332, 333
— — — частоты сдвиг 319, 332, 333

f (относительное число молекул, находящихся в основном состоянии данного перехода), асимметричный волчок 101—107
— атом 140, 141
— двухатомная молекула 29, 30
— симметричный волчок 78—80

Фабри Перо интерферометр 414
Фазовый детектор 376—379
Фактор спектроскопического расщепления, a 136—139
Фединг 419
Ферми резонанс 43—47, 233, 234
Флоке теорема 289

Хартри функции 135
Химические эффекты в явлении ядерного резонанса 199

Центробежное возмущение, асимметричный волчок 105—109
— — двухатомная молекула 20—22
— — линейная молекула 34, 38 40, 41
— — симметричный волчок 81, 82

Частот разность измерение 422, 423
Частоты вращательных переходов, асимметричный волчок 105—109
— — — двухатомная молекула 15, 16 22
— — — линейная молекула 40, 41
— — — симметричный волчок 57, 81, 82
— измерения 349—354 357 413—423
— стабилизация 423—433
— — с помощью внешнего стандарта 423, 424
— — — — объемного резонатора 424—426
— — — — сверхвысокочастотной спектральной линии 426—430
— стандарты 416, 418—433
— — кварцевые резонаторы 418—422
— — сверхвысокочастотные спектральные линии 426—433
— — ядерный квадрупольный резонанс 433
«Чистой прецессии» гипотеза 201

Ширины линии параметр Δ 303—337, 439—

Штарка эффект 167, 168 229—258
— — асимметричный волчок 234 235, 237, 239, 240
— — в быстро меняющихся полях 250—258
— — второго порядка 230 233 238—240, 248—253
— — инверсия 230 238
— — интенсивности переходов 235—237, 241, 242, 246—248
— — линейная молекула 229—234
— — l удвоение 234
— — первого порядка 230 231, 233, 234 239, 254
— — почти вырожденные уровни 231, 233, 234
— — правила отбора 231, 246—248
— — при наличии сверхтонкой структуры 237—243
Штарка эффект, резонансная модуляция 255—258
— — симметричный волчок 229, 230, 234, 238, 239, 254
— — с эффектом Зеемана 269, 270
— — четвертого порядка 232
Штарковский волновод, конструкция 243, 394—400
— — распределение поля 243, 244
Шумахера—Стивенсона правило 222
Шум фактор 371, 372
Шум болометров 366
— генераторов 361, 362, 371, 372
— кристаллических детекторов 363—366, 370—378, 380
— тепловые 364, 369—371

Щелочного атома энергетические уровни 117—119

Эккарта условия 108
Электрическая молекулярная модуляция 243, 244, 250—258, 374—379, 414, 433
Электронов влияние на вращательную энергию 200—202
— — — измерения массы 25—28, 200—202
Электронный угловой момент (см Парамагнитные молекулы), молекулы в $^1\Sigma$ состоянии 195—209
— — — обозначения 167—169
— — — типы связей 169—172
Электроотрицательность 219—221
Эллипсоид инерции 54
Эффективный заряд 118

Ядерные моменты, дипольный магнитный 135—141, 665
— — квадрупольный электрический 129—135, 144—166, 210—212, 665
— — магнитный октупольный 137
— — существование 137, 138
— — шестнадцатипольный электрический 129, 130
Ядерный спин 127—130, 136—138, 147—150, 168, 665
— — влияние на интенсивность 73—77, 102—105
Ядерных свойств таблица 665
Ядер поляризация 134, 135

УКАЗАТЕЛЬ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Al 212, 220, 221, 225
$AlCl_3$ 58, 220
Ar 327—329
As 212, 220, 221
$AsCl_3$ 58, 59, 165, 220, 224, 586
AsD_3 586, 640
AsF_3 58, 59, 81, 586
AsH_2D 580
AsH_3 59, 224, 279, 640
BCl_3 58
BF_3 58, 69, 73, 640
B_2BrH_5 110, 586, 587
B_5D_9 587
B_5H_9 64, 587
B^{++} 118, 212, 220, 221, 225
Ba 212, 220
Be^{+} 118, 212, 220, 221
Bi 212, 220
$BiCl_3$ 640
Br 212, 219—221
BrCl 587, 588
BrCs 588
BrF 588
BrF_3 640
BrF_3Si 60, 588
$BrGeH_3$ 60, 588, 589
BrH_3Si 589
BrK 589, 590
BrLi 590
BrNO 640
BrNa 590
BrRb 590
Br_3FeK 267, 268
Br_3P 59, 591
$CBrF_3$ (CF_3Br) 60, 591
CBrN (BrCN) 37, 47, 226, 329, 445, 591, 592, 641
$CClF_3$ (CF_3Cl) 60, 592
CClN (ClCN) 37, 164, 204, 205, 218, 327, 328, 442, 592
CCl_2O ($COCl_2$, фосген) 593
CCl_4 327
$CDBr_3$ 593
$CDCl_3$ 593
CDF_3 594
CDN (DCN) 204, 594
CDNO 595
CDNS 595
CD_2Cl_2 596
CD_2F_2 104
CD_2O 100, 104, 106
CD_2O_2 (DCOOD) 642
CD_3BO 597, 598
CD_3Br 598, 599
CD_3Cl 600
CD_3F 643
CD_3F_3Si (CD_3SiF_3) 643
CD_3J 603
CD_3NO_2 645
CD_4O 104, 645
CD_5HSi (CD_3SiHD_2) 649
CD_5N 647
CD_6Si (CD_3SiD_3) 649
CFN 151
CF_3J 60, 593
CF_4 85
$CHBr_3$ 60, 165, 593
$CHClF_2$ 593
$CHCl_3$ 60, 326, 327, 593, 594. 641
$CHDCl_2$ 596
$CHDO_2$ (DCOOH) 642
$CHDO_2$ (HCOOD) 597, 642
CHD_2Br 598
CHD_2Cl 600
CHD_2F 602
CHD_2F_3 (CHD_2CF_3) 651
CHD_2F_3Si (CHD_2SiF_3) 644
CHD_2J 603
CHD_2NO 644
CHD_3O 645
CHD_3S (CD_3SH) 604, 646
CHF_3 60, 594
CHN (HCN) 37, 42, 204, 226, 327, 328, 594
CHNO (HCNO) 110, 594, 595
CHNS (HNCS) 90, 110, 595
CH_2Br_2 595

CH_2Cl_2 103, 104, 110, 157, 327, 596, 597
CH_2DCl 90, 156, 157
CH_2DF 602
CH_2DF_3Si (CH_2DSiF_3) 643
CH_2DNO (*транс*) 644
CH_2DNO (*цис*) 644
CH_2D_4Si (CD_3SiH_2D) 648
CH_2D_4Si (CH_2DSiD_3) 648
CH_2F_2 104, 110, 597
CH_2O 102, 104, 109, 110, 597, 641
CH_2O_2 (HCOOH) 597, 642
CH_3BF_2 642
CH_3BO (BH_3CO) 63, 81, 597
CH_3Br 60, 598
CH_3BrHg ($CH_3Hg\,Br$) 61, 599
CH_3Cl 53, 59, 60, 69—72, 81, 156, 205, 218, 219, 224, 326, 327, 599, 600
CH_3ClHg 601
CH_3Cl_3Ge (CH_3GeCl_3) 643
CH_3Cl_3Si (CH_3SiCl_3) 62, 601
CH_3DO 645
CH_3DS (CH_3SD) 604, 646
CH_3D_3Si (CH_3DSiHD_2-as) 649
CH_3D_3Si (CH_2DSiHD_2-s) 649
CH_3D_3Si (CH_3SiD_3) 605, 649
CH_3F 60, 268, 601, 643
CH_3F_3Si (CH_3SiF_3) 62, 294, 602, 643
CH_3HgJ 61, 602
CH_3J 60, 81, 150, 219, 602, 603, 644
CH_3NO 644
CH_3NO_2 292, 293, 301, 302, 603, 644
CH_4D_2Si (CH_2DSiH_2D-*as*) 649
CH_4D_2Si (CH_2DSiH_2D-*s*) 649
CH_4D_2Si (CH_3SiHD_2) 648
CH_4O (CH_3OH) 90, 110, 268, 273, 286, 292, 293, 301, 603, 644
CH_4S (CH_3SH) 111, 604, 646
CH_5DSi (CH_2DSiH_3) 648
CH_5DSi (CH_3SiH_2D) 648
CH_5N (CH_3NH_2) 292, 293, 605, 647
CH_6Ge (CH_3GeH_3) 647, 648
CH_6Si (CH_3SiH_3) 62, 605, 648
CH_6Sn (CH_3SnH_3) 62, 292, 605
CJN (JCN) 37, 152 153, 226, 605
CO 328, 606, 650
COF_2 606
COS (OCS) 35, 37, 42, 43, 46, 48, 49, 51—53, 148, 204 –206, 224, 245, 246, 251, 266—268, 327—332, 606, 607, 650
COSe (OCSe) 37, 47, 53, 204, 206, 266, 560, 607—609, 650
CO_2 37, 43, 47, 327, 228, 337, 435
CS 204, 609, 650
CSF_8 (CF_3SF_5) 609
CSSe (SCSe) 37, 609
CSTe (SCTe) 37, 609, 610
CS_2 327, 328
C_2Cl_3N 650
C_2DCl 611
$C_2D_2F_2$ 104
C_2D_2O 104, 612
$C_2D_3F_3$(CD_3CF_3) 651
C_2D_3N 613
C_2D_3N (метилизоцианид) 614
C_2D_4O 615, 652
C_2D_4S 615
C_2F_3N 62, 650, 651
C_2HCl (HCCCl) 37, 611
C_2HDO 612
C_2HD_2N 613
C_2H_2 328
C_2H_2ClF (CH_2CFCl) 611
$C_2H_2ClF_3$ 293
$C_2H_2Cl_2$ 104, 651
$C_2H_2DF_3$ (CH_2 DCF) 651
C_2H_2DN 613
C_2H_2DN (метилизоцианид) 614
$C_2H_2F_2$ (CH_2CF_2) 611
C_2H_2O 104, 612
C_2H_3Br (бромистый винил) 612
C_2H_3Cl (хлористый винил) 156, 157, 226, 612
$C_2H_3Cl_3$ 292, 651
$C_2H_3F_3$ (CF_3CH_3, метилфтороформ) 62, 274, 286, 292, 613
C_2H_3J (йодистый винил) 613
C_2H_3N (CH_3CN) 62, 222, 613, 614
C_2H_3N (CH_3NC, метилизоцианид) 614
C_2H_3NS (CH_3NCS, метилизотиоцианат) 111, 614, 615
C_2H_3NS (CH_3SCN, метилтиоцианат) 111, 615
C_2H_4 291, 328
C_2H_4ClF [$CH_2F—CH_2Cl$] 652
C_2H_4DCl (CH_2DCH_2Cl gauche) 653
C_2H_4DCl (CH_2DCH_2Cl транс) 653
C_2H_4DN 653
$C_2H_4F_2$ (CH_3CHF_2) 292, 615
C_2H_4O (окись этилена) 104, 110, 615, 652
C_2H_4S (сернистый этилен) 111, 615, 616
C_2H_5Br 652
C_2H_5Cl (хлористый этил) 616, 652, 653
C_2H_5F 653
C_2H_5N 112, 616 653
C_2H_2 292, 328
C_2H_6O [$(CH_3)_3O$] 292
C_2H_6O (этиловый спирт) 616
C_2H_8Si 293
C_3DF_3 (CF_3CCD) 617
C_3DN (DCCCN) 617
C_3D_3Cl (CD_3CCCl) 654
C_3D_4 (CD_3CCD) 619
C_3HD_3 (CD_3CCH) 619
C_3HD_3 (CHD_2CCD) 619

C_3HD_4N (CD_3CHDCN) 655
C_3HF_3 (CF_3CCH) 62, 81, 617
C_3HN (HCCCN—цианоацетилен) 37, 617
C_3H_2D 653
$C_3H_2D_2$ (CH_2DCCD) 619
$C_3H_2D_2$ (CHD_2CCH) 619
$C_3H_2O_3$ (углекислый винилен) 618
C_3H_3Br (бромистый метилацетилен) 61, 618
C_3H_3Cl (CH_3CCCl) 653, 654
C_3H_3D (CH_3CCD) 619
C_3H_3D (CH_2DCCH) 619
C_3H_3J (иодистый метилацетилен) 61 81, 618
C_3H_3N (винилцианид) 112, 618
C_3H_4 (CH_3CCH, метилацетилен) 61, 85, 268, 618, 619
C_3H_4O (*z транс*) 654
$C_3H_4O_2$ (OCH_2CH_2CO) 654
C_3H_5CN 655
C_3H_5Cl (хлористый циклопропил) 620, 655
C_3H_5F [$CH_3CH=CHF$, *транс*] 655
C_3H_5N 655
C_3H_6 [$CH_3CH=CH_2$] 655
C_3H_6O [$(CH_3)_2CO$, ацетон] 620, 656
$C_3H_6O_3$ (триоксан) 64, 620
C_3H_9BrSi (C_3H_9SiBr) 656
C_3H_9ClSi [$(CH_3)_3SiCl$)] 61, 620
C_3H_9FSi [$(CH_3)_3SiF$] 621
C_3H_9JSi (C_3H_9SiJ) 656
C_3N_3P[$P(CN)_3$] 63, 621
$C_4D_3F_3$ (CF_3CCCD_3) 656, 657
C_4D_4S 657
$C_4HD_2F_3$ (CF_3CCCD_2H) 656
C_4HD_3S 657
$C_4H_2D_2S$ 657
$C_4H_3F_3$ 656
C_4H_4 (винилацетилен) 621
C_4H_4O (фуран) 621
C_4H_4S 657
C_4H_5N (пиррол) 112 621
C_4H_9Br [$(CH_3)_3CBr$, бромистый бутил] 63, 621
C_4H_9Cl [$(CH_3)_3CCl$ хлористый бутил] 63, 621
C_4H_9J [$(CH_3)_3CJ$, иодистый бутил] 63, 621
$C_4H_{10}O$ [$(C_2H_5)_2O$ диэтиловый эфир] 621
C_5F_8 61, 282, 283
C_5H_4 (CH_2C C—C CH) 621
C_5H_5N (пиридин) 112 622
C_5H_6 657
C_5H_8O ($COCH_2CH$ CH CH) 622 657
C_5H_9F 658
C_6H_5Br (бромбензол) 622
C_6H_5Cl (хлорбензол) 622 658
C_6H_5F (фторбензол) 112, 622, 658
C_7H_5N (бензонитрил, фенилцианид) 632, 659
$C_8H_{13}Br$ [*1* бромбицикло (2,2,2,) октан] 64 622, 623
$C_8H_{13}Cl$ [*1* хлорбицикло (2,2,2,) октан] 64, 623
C^{++} 118, 150, 212, 220, 221
Ca 212, 220, 221
Cl 212, 218, 219—221 225
ClCs (CsCl) 623
ClD_3Si 625
ClF (FCl) 204, 218—224, 623
ClF_3 112, 445, 623
ClF_3Ge (GeF_3Cl) 60, 81, 624
ClF_3Si (SiF_3Cl) 60, 624
$ClGeH_3$ (GeH_3Cl) 60, 65 205 624, 625
ClH_3Si (SiH_3Cl) 60, 65, 205, 224, 625
ClJ (JCl) 218, 224, 274
ClIn (InCl) 216, 217
ClK (KCl) 625 626
ClNO (NOCl) 91, 626
ClNa (NaCl) 217, 218, 626
ClO_3 144, 167, 184, 190, 379, 394, 400
ClRb (RbCl) 626, 627
$ClReO_3$ (ReO_3Cl) 627
ClTl (TlCl) 204, 205 218, 224, 627
Cl_3FK ($KClF_2Cl_2$) 267, 268
Cl_3GeH 627, 628
Cl_3HSi ($SiCl_3H$) 628
Cl_3OP 628
Cl_3P (PCl_3) 58, 59 90, 628
Cl_3PS ($PSCl_3$) 60, 628, 659
Cl_3Sb ($SbCl_3$) 59, 629
Cs 141, 212 215
CsF 204, 205 629
DBr 632
DJ 204
DN_3 633
DO (OD) 182, 633
D_2 192, 204
D_2O 104, 269 634
D_3N (ND_3) 81, 277, 283—285, 313, 636, 661
D_3P (PD_3) 636
D_3Sb 661
F 212, 215, 220, 221
FD_3Si (SiD_3F) 53, 65, 629
FH_3Si (SiH_3F) 60, 629
FK (KF) 204
FLi (LiF) 204 205 629
$FMnO_3$ (MnO_3F) 60, 630
FNO (NOF) 113, 630
FNO_2 (NO_2F) 113
FO_3Re 60 630
FRb (RbF) 204, 205
F_2D_2Si 659
F_2H_2Si 659
F_2OS (фтористый тионил) 113, 630, 631
F_2O_2S (F_2SO_2) (фтористый сульфурил) 113, 631, 660
F_2O_3S (F_2SO_3) 631

F_3DSi 631
F_3HSi (SiF_3H) 60, 631
F_3N (NF_3) 58, 59, 70, 631
F_3OP (POF_3) 60, 631, 632
F_3P (PF_3) 632
F_3PS (PSF_3) 60, 632
3*D* фторбензол 658
4*D* фторбензол 658
2, 4, 6*D* фторбензол 658
Ga 212, 220, 221, 225
Ge 212, 220, 221
H 141, 142, 150, 220
HBr (DBr) 632
HD 204
HDO 106, 109, 267–269, 633, 660
HDO_2 634
HDS 109, 634, 635
HD_2N 284—286, 636
HD_2P (PHD_2) 109, 636
HJ (DJ) 632
HN_3 113, 633
HO (OH) 143, 179, 181—183, 190, 195, 228, 400, 633
H_2 192, 203, 204, 266, 268, 327
H_2DN 104, 284, 286, 635
H_2DP(PH_2D) 109, 636
H_2DSb 636, 637
H_2O 54, 102, 104, 106, 107, 109, 267–269, 311, 312, 435, 633
H_2O_2 292, 634, 660
H_2S 113, 268, 634
H_2Se 660, 661
H_3N (NH_3) 55, 58, 59, 70—73, 78, 80, 81, 195, 204, 206—209, 220, 224, 230, 238, 266, 268, 275–285, 311—313, 318, 324–330, 333, 386, 387, 428, 431, 432, 442, 445, 635
H_3P (PH_3) 58, 59, 81, 279, 636
H_3Sb (SbH_3) 59, 661
He 126, 327—329
J 212, 215, 219—221
JK (KJ) 637
JLi (LiJ) 637
JNa 637
JRb (RbJ) 637
In 212, 220
K 212, 220
Li 212, 220
Mg 212, 220, 221
N 212, 220, 221, 225
NO 144, 167, 182, 183, 189, 190, 195, 228, 270—272, 328, 379, 400, 637
NO_2 102, 104, 144, 167, 184, 190, 191, 195, 379, 394, 400, 637, 662
NO_2F (фтористый нитрил) 638
N_2 327, 328, 435, 442
N_2O 37, 48, 49, 52, 222, 224, 268, 328, 638, 639
Na 141, 212, 215
O 140, 203, 205, 212, 221, 225, 229
O_2 144, 167, 174–176, 189, 190, 227, 228, 272, 327, 328, 379, 394, 431, 639
O_2S (SO_2) 104, 105, 113, 267, 268, 327, 639
O_3 113, 268, 639, 662, 663
O_3S (SO_3) 109
P 212, 220 221
Pb 212, 220
Rb 212, 220
S 205, 212, 221 225
Sb 221
Se 50, 203, 206, 212, 221
Sn 212, 220
Sr 212, 220, 221
TBr 661
TCl 661, 662
TJ 662
Tl 212, 220, 221
TlJ 622

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редакторов перевода 5
Предисловие авторов 7
Список принятых обозначений 9
Введение 13

Глава 1. **Вращательные спектры двухатомных молекул** 15
§ 1. Жесткий волчок 15
§ 2 Энергетические уровни двухатомной молекулы 16
§ 3 Измерения масс 25
§ 4. Интенсивности линий поглощения и правила отбора 28

Глава 2. **Линейные многоатомные молекулы** 34
§ 1. Чисто вращательные спектры; общие соображения 34
§ 2 l-удвоение 39
§ 3. Взаимодействия между колебательными состояниями — «резонанс Ферми» 43
§ 4. Моменты инерции и междуядерные расстояния 47
§ 5 Определение масс ядер 49

Глава 3 **Молекулы типа симметричного волчка** 54
§ 1. Введение и общая характеристика вращательного спектра 54
§ 2 Волновые функции симметричного волчка 65
§ 3. Симметрия и инверсия 67
§ 4. Влияние ядерного спина и статистики 73
§ 5 Интенсивности переходов для молекул типа симметричного волчка . 77
§ 6. Центробежное возмущение для симметричного волчка 81
§ 7 Вращательно-колебательное взаимодействие и l-удвоение в молекулах типа симметричного волчка 82
§ 8 Дипольный момент, вызванный вырожденными колебаниями 85

Глава 4 **Молекулы типа асимметричного волчка** 86
§ 1 Уровни энергии асимметричного и слегка асимметричного волчков . . 86
§ 2 Свойства симметрии и интенсивности переходов 94
§ 3 Центробежное возмущение 105
§ 4. Структуры молекул типа асимметричного волчка 109

Глава 5 **Атомные спектры** 114
§ 1. Атом водорода 114
§ 2 Атомы с несколькими электронами 117
§ 3 Тонкая структура, спин электрона и векторная модель 119
§ 4 Атом с несколькими валентными электронами 121
§ 5 Правила отбора и интенсивность переходов 122
§ 6. Более полная теория тонкой структуры 124
§ 7. Сверхтонкая структура 127
§ 8. Взаимное проникновение орбит 138
§ 9. Эффект Зеемана в атомах 139

§ 10. Радиоспектроскопические исследования сверхтонкой структуры атомов 140
§ 11. Сверхвысокочастотные спектры астрономических объектов 141

Глава 6. **Квадрупольная сверхтонкая структура молекулярных спектров** 144
§ 1. Введение 144
§ 2. Квадрупольная сверхтонкая структура в линейных молекулах . . . 145
§ 3. Квадрупольная сверхтонкая структура в молекулах типа симметричного волчка 148
§ 4. Квадрупольные эффекты второго порядка 150
§ 5. Молекулы типа асимметричного волчка 153
§ 6. Сверхтонкая структура, обусловленная несколькими ядрами одной молекулы 157

Глава 7. **Молекулы с не равным нулю электронным моментом количества движения** 167
§ 1. Введение 167
§ 2. Случаи связи по Гунду 169
§ 3. Вращательные энергии 172
§ 4. Разрыв спиновой связи 177
§ 5. Λ-удвоение 179
§ 6. Нелинейные молекулы 183

Глава 8. **Магнитная сверхтонкая структура в молекулярных спектрах** . . . 185
§ 1. Введение 185
§ 2. Схемы связи для магнитной сверхтонкой структуры 187
§ 3. Примеры магнитной сверхтонкой структуры в молекулах, обладающих электронным моментом количества движения 189
§ 4. Нелинейные молекулы 190
§ 5. Спин-спиновое взаимодействие между ядрами 191
§ 6. Влияние сверхтонкой структуры на Λ-удвоение (сверхтонкое удвоение) 192
§ 7. Электронный момент количества движения молекул в $^1\Sigma$-состоянии и его влияние на энергию молекулы 195
§ 8. Влияние движения электронов на вращение молекулы 200
§ 9. Магнитное сверхтонкое $(I \cdot J)$-взаимодействие в молекулах, находящихся в $^1\Sigma$-состоянии 202
§ 10. Магнитная сверхтонкая структура для нелинейных молекул, находящихся в $^1\Sigma$-состоянии 206

Глава 9. **Связь постоянных сверхтонкой структуры со строением молекул и моментами ядер** 210
§ 1. Вводные замечания о квадрупольной связи 210
§ 2. Квадрупольная связь в атомах 210
§ 3. Квадрупольная связь в молекулах. Общие соображения 212
§ 4. Метод расчета величины q для молекулы 216
§ 5. Квадрупольная связь в асимметричных молекулах 225
§ 6. Интерпретация постоянных магнитной сверхтонкой структуры 227

Глава 10. **Эффект Штарка в молекулярных спектрах** 229
§ 1. Введение 229
§ 2. Квантовомеханический расчет энергии штарковского взаимодействия в статических полях 230
§ 3. Относительная интенсивность штарковских компонент и идентификация переходов по картине их штарковского расщепления 235
§ 4. Эффект Штарка при наличии сверхтонкой структуры 237
§ 5. Определение дипольных моментов молекул 243

§ 6 Запрещенные переходы Изменение интенсивности, обусловленное эффектом Штарка 246
§ 7 Поляризация молекул под воздействием электрических полей 248
§ 8 Эффект Штарка в быстро меняющихся полях (нерезонансный случай) 250
§ 9 Эффект Штарка в быстро меняющихся полях Резонансная модуляция 255

Глава 11 **Эффект Зеемана в молекулярных спектрах** 259
§ 1 Введение 259
§ 2 Эффект Зеемана в слабых полях для молекул, имеющих отличный от нуля электронный момент количества движения 259
§ 3 Особенности зеемановского расщепления спектральных линий 261
§ 4 Промежуточная связь и средние поля 263
§ 5 Эффект Зеемана при наличии сверхтонкой структуры 264
§ 6 Эффект Зеемана в обычных молекулах ($^1\Sigma$-состояние) 264
§ 7 Комбинированный эффект Штарка—Зеемана 269
§ 8 Переходы между зеемановскими компонентами 270

Глава 12 **Спектр аммиака и заторможенные движения** . . . 273
§ 1 Введение 273
§ 2 Инверсионный спектр NH_3 275
§ 3 Инверсия других симметричных гидридов 279
§ 4 Тонкая структура инверсионного спектра аммиака, обусловленная вращательно колебательными взаимодействиями . . 279
§ 5 Асимметричные формы молекулы аммиака 284
§ 6 Внутреннее заторможенное вращение в молекулах типа симметричного волчка 286
§ 7 Высота потенциальных барьеров 291
§ 8 Внутреннее заторможенное вращение в молекулах типа асимметричного волчка 293
§ 9 Правила отбора 299
§ 10 Примеры внутреннего заторможенного вращения в асимметричных волчках 301

Глава 13 **Форма и ширина спектральных линий** 303
§ 1 Естественная ширина линии 303
§ 2 Эффект Допплера 304
§ 3 Уширение вследствие давления 305
§ 4 Абсолютная, или интегральная, интенсивность линии 309
§ 5 Сравнение теоретической формы линии Ван-Флека—Вайскопфа с экспериментом 310
§ 6 Уширение вследствие давления и межмолекулярные силы 313
§ 7 Сравнение методов изучения уширения вследствие давления 315
§ 8 Теория столкновений Работы Андерсона 320
§ 9 Сравнение теории с экспериментом 325
§ 10 Уширение вследствие взаимодействия между одинаковыми линейными молекулами 329
§ 11 Ширина линии кислорода 330
§ 12 Зависимость ширины линии от температуры 331
§ 13 Влияние температуры на интенсивность линии 332
§ 14 Высокие давления 332
§ 15 Эффект насыщения 333
§ 16 Уширение линии вследствие столкновений со стенками 336
§ 17 Сверхвысокочастотное поглощение в неполярных газах 337

Глава 14. **Техника сверхвысоких частот и элементы сверхвысокочастотных цепей** 338

§ 1. Введение. Электромагнитные поля и волны 338
§ 2. Волноводы 340
§ 3. Затухание 344
§ 4. Отраженные волны в волноводах 346
§ 5. Объемные резонаторы 349
§ 6. Связь резонаторов с волноводом 351
§ 7. Направленные ответвители 353
§ 8. Аттенюаторы 355
§ 9. Соединения в волноводных системах 356
§ 10. Вакуумные окна 356
§ 11. Поршни 357
§ 12. Другие типы волноводных устройств 357
§ 13. Применение ферритов в технике сверхвысоких частот 358
§ 14. Генераторы сантиметровых волн 359
§ 15. Клистроны 360
§ 16. Магнетроны 362
§ 17. Лампа бегущей волны и лампа с обратной волной 362
§ 18. Детекторы 364
Список книг по сверхвысокочастотной технике 366

Глава 15. **Радиоспектроскопы** 368

§ 1. Общие принципы и предельная чувствительность 368
§ 2. Частотная модуляция генератора 372
§ 3. Молекулярная модуляция электрическим полем 374
§ 4. Резонансные усилители 376
§ 5. Спектроскопы с молекулярной модуляцией магнитным полем 379
§ 6. Выбор частоты модуляции для спектроскопов 379
§ 7. Супергетеродинный прием 380
§ 8. Мостовые спектроскопы 380
§ 9. Спектроскопы с высокой резрешающей способностью 381
§ 10. Некоторые спектроскопы с высокой разрешающей способностью . . . 383
§ 11. Спектроскопы с объемными разонаторами 389
§ 12. Большие ненастраиваемые разонаторы 393
§ 13. Спектроскопы для изучения эффекта Зеемана 394
§ 14. Спектроскопы для высоких и низких температур 396
§ 15. Спектроскопы для измерения интенсивности и формы линий 398
§ 16. Наполнение газами ячеек радиоспектроскопов 399
§ 17. Спектроскопы для свободных радикалов 400
§ 18. Радиометры 401

Глава 16. **Миллиметровые волны** 403

§ 1. Введение 403
§ 2. Искровые генераторы миллиметровых волн 403
§ 3. Ламповые генераторы 404
§ 4. Гармоники ламповых генераторов 406
§ 5. Детектирование миллиметровых волн 407
§ 6. Полупроводниковые кристаллические генераторы гармоник 410
§ 7. Распространение миллиметровых волн 413
§ 8. Измерение частоты 413
§ 9. Абсорбционные спектроскопы для миллиметрового диапазона 414

Глава 17. **Контроль и измерение частоты** 416
§ 1. Волномеры 416
§ 2. Кварцевые стандарты частоты 418
§ 3 Измерение разностей частот 422
§ 4. Стабилизация частоты сверхвысокочастотных генераторов 423
§ 5. Контроль частоты с помощью объемного резонатора 424
§ 6. Стабилизация сверхвысокочастотных генераторов с помощью спектральных линий 426
§ 7. Молекулярный генератор 430
§ 8. Осуществление атомных стандартов частоты и времени 431

Глава 18. **Применение радиоспектроскопии для химического анализа** 434
§ 1. Радиоспектроскопия для химического анализа 434
§ 2 Качественный анализ 436
§ 3. Количественный анализ 439
§ 4 Специальная аппаратура и методика спектроскопического анализа . . 443

Приложения

I Интенсивности компонент сверхтонкой структуры и поправки к энергии, обусловленные ядерным квадрупольным взаимодействием . . 449
II Поправки второго порядка к энергии ядерного квадрупольного взаимодействия для линейных молекул и молекул типа симметричного волчка 467
III. Коэффициенты для вычисления уровней энергии слегка асимметричного волчка 472
IV. Уровни энергии жесткого волчка 477
IVa. Уровни энергии для жесткого асимметричного волчка (для $J>12$) . . 506
V. Силы вращательных переходов 529
VI. Молекулярные постоянные, полученные на основе исследований сверхвысокочастотных спектров 585
Данные, полученные в течение 1955—1957 гг 640
VII. Свойства стабильных ядер (распространенность, массы, моменты) . . 665
VIII. Основные постоянные и переводные множители 675

Литература 676
Именной указатель 735
Предметный указатель 740
Указатель химических соединений 748

Ч. Таунс и А. Шавлов

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ

Редактор *Р. Ю. ПОПОВ*
Переплет художника *Б. И. ФОМИНА*
Технические редакторы *Н. И. СМИРНОВА* и *Б. П. КОРНИЛОВ*

Сдано в производство 19/IX 1958 г. Подписано к печати 17/VI 1959 г. Бумага 70×108 1/16 = 23,6 бум. л. 64,7 печ. л. Уч.-изд. л. 61,8 Изд. № 2/3780 Цена 45 р. 25 к. Зак. 518

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.
Москва, Ново-Алексеевская, 52.

Московская типография № 5 Мосгорсовнархоза. Москва, Трехпрудный пер., д. 9

От Издательства

Когда книга была уже отпечатана, в Издательстве был получен список исправлений и опечаток, составленный авторами книги. Важнейшие из них приводятся ниже.

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Следует читать*
22	Ф-ла (1.37)	$+4D_e\,(J+1)^3$	$-4D_e\,(J+1)^3$
24	4 сн.	33,13	35,11
57	13 сн.	I_A	I_C
97	5—6 св.	(Каррара ... [381])	(Кросс, Хайнер и Кинг [136])
121	ф-ла (5.14) (знаменатели)	n^*	$(n^*)^3$
125	21 сн.	$6a_0^2$	$6a_0^2e^2$
126	19 сн.	(5.22)	(5.21)
127	16 св.	$J=0$	$M=0$
136	1 сн. (знаменатель)	$n^3\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(l+1\right)j\left(j+1\right)$	$n^3\left(l+\frac{1}{2}\right)l\left(j+1\right)$
137	19 сн. и ф-ла (5.55)	a_H^3	a_0^3
142	17 сн.	(5.65)	(5.68)
142	11 сн.	(5.66)	(5.69)
165	3 св.	заменить L на F_1, S на I_2 и J на F.	заменить J на F_1 и I на I_2
177	19 сн.	**SK**	**SN**
178	Фиг. 45	K	N
233	2 сн.	(10.14)	(10.15)
239	18 св.	$F=1+J$	$F=I+J$
253	ф-ла (10.66)	$2\nu_0$	$4\nu_0$
257	12 св.	с состоянием 1	с состоянием 2
257	17 св.	ψ_1	ψ_2
292	Табл. 49, первая строка	4,20	2,10
301	3 и 8 сн.	4,2	2,1
301	7 сн.	0,72	0,36
302	Табл. 51	$V_0=4,20$	$V_0=2,10$
343	6 сн. (числитель)	λ_{0c}	λ_0
594	1 сн. 6-ой столбец		1,59 [687]
597	3 св.	2,31 [642]	2,34 [687]
602	1 св.	$C_0=22\,939$	$C_0=22\,959$
629	3 св.	α=33,13	α=35,11
669	37 Rb	+2,8	+0,27
	8-ой столбец	+1,4	+0,13
670	51 Sb 9-ый столбец	Q_{123}/Q_{125}	Q_{123}/Q_{121}
675	3 сн.	10^4 *см*$^{-1}$/*град*	*см*$^{-1}$/*град*

Приведенные в Приложении V (см. стр. 529) значения S умножены на 10^4. Верхний знак перед $\varkappa$ соответствует подветвям из двух левых колонок, нижний знак — подветвям из двух правых колонок.

Зак. 518