

Nichtadiabatische Übergänge bei Stößen zwischen Atomen und Molekülen. Desaktivierung von Br($4^2P_{1/2}$)- und J($5^2P_{1/2}$)-Atomen durch zweiatomige Moleküle (N₂, CO)

E. A. ANDREEV und E. E. NIKITIN

Institute of Chemical Physics, Academy of Sciences, Moskwa

Eingegangen am 9. Dezember 1969

Non-Adiabatic Transitions of Colliding Atoms and Molecules. Desactivation of Excited Br($4^2P_{1/2}$) and J($5^2P_{1/2}$) Atoms by Diatomic Molecules (N₂, CO)

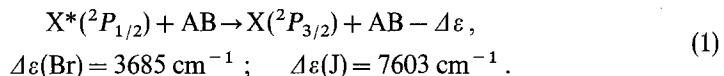
The desactivation of excited $^2P_{1/2}$ -states of halogene atoms (Br, J) by collisions with diatomic molecules has been studied. The non-adiabatic transition to the ground state $^2P_{3/2}$ takes place in the "quasi crossing point" of the vibrational terms and is connected with an excitation of the molecular vibration.

Untersucht wird die Desaktivierung angeregter $^2P_{1/2}$ -Zustände von Halogenatomen (Br, J) durch Stöße mit zweiatomigen Molekülen. Der nichtadiabatische Übergang zum Grundzustand $^2P_{3/2}$ geschieht im „Quasischnittpunkt“ der Elektronenschwingungsterme und ist mit einer Anregung der Molekülschwingung gekoppelt.

Etude de la désactivation des états excités $^2P_{1/2}$ des atomes d'halogène (Br, J) par collisions avec des molécules diatomiques. La transition non adiabatique vers l'état fondamental $^2P_{3/2}$ se produit au «point de quasi rencontre» des termes vibrationnels et se trouve lié à une excitation de vibration moléculaire.

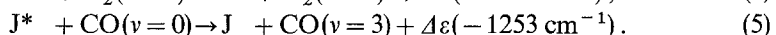
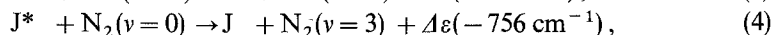
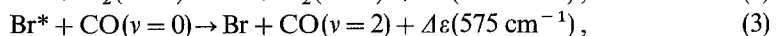
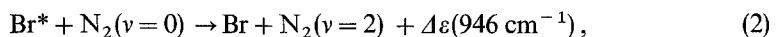
Einleitung

In jünster Zeit werden immer mehr experimentelle Untersuchungen der Desaktivierung von Halogenatomen, speziell Br und J, durch Stöße mit zweiatomigen Molekülen publiziert [1, 2].



Eines der Hauptergebnisse dieser Arbeiten ist, daß die Geschwindigkeitskonstante des Prozesses (1) die für Stöße zwischen Halogen- und Edelgasatomen um mehrere Größenordnungen übertrifft. (Im letzteren Fall ist die Konstante so klein, daß sie nicht bestimmt werden konnte, weil die Desaktivierung hauptsächlich an den Gefäßwänden erfolgte.)

Hier liegt offenbar eine Analogie zu den von Bychovskij und Nikitin [3] untersuchten Stößen von Hg(3P_1)-Atomen mit N₂-Molekülen vor. In dieser Arbeit werden wir nach ihrer Methode die Wahrscheinlichkeit des Prozesses (1) berechnen, mit N₂ oder CO als Stoßpartner.



Gegenwärtig sind nicht nur für diese, sondern auch für eine Reihe anderer Prozesse experimentelle Streuquerschnitte bekannt [1, 2]. Wir beschränken uns jedoch auf die Moleküle N_2 und CO , weil sie wahrscheinlich minimal vom anfliegenden Atom gestört werden (z. B. verglichen mit Wasserstoff- oder Halogenwasserstoffmolekülen) und daher die unten angegebenen einfachen Abschätzungen der Wechselwirkungsparameter gerade bei diesen Molekülen am ehesten zulässig sind.

Anzumerken ist, daß für die oben genannten Partner die adiabatischen Terme ausreichend genau ohne Beteiligung von bei Elektronentransfer entstehenden Ionenzuständen angesetzt werden können¹. Darin unterscheiden sich die Übergänge ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ zwischen Feinstrukturkomponenten der Halogenatome wesentlich von den ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ -Übergängen in Alkaliatomen [4].

Berechnung der Wechselwirkung

Bei der Untersuchung des Systems „Atom + zweiatomiges Molekül“ (Fig. 1) werden wir Austausch-, Polarisations-, Quadrupol-Quadrupol- und (für das CO -Molekül) Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung berücksichtigen.

Die Austauschwechselwirkung berechnen wir nach der Methode von [5] mit den in [6] erhaltenen Formeln. Dazu muß der asymptotische Verlauf der Radialfunktion des am „Austausch“ beteiligten Valenzelektrons von Atom und Molekül bekannt sein:

$$\psi(r) \sim Cr^{1/\alpha-1} \exp(-\alpha r),$$

wo

$$\alpha = \sqrt{2I_n}, \quad \alpha_{Br} \approx 0,93, \quad \alpha_J \approx 0,88, \quad \alpha_{N_2} \approx 1,07, \quad \alpha_{CO} \approx 1,015. \quad (6)$$

Den Koeffizienten C finden wir durch Ansetzen der Asymptote (6) an die für Br und J in [7] und für N_2 in [8] berechnete Hartree-Fock-Näherungsfunktion. Wir erhalten $C_{Br} \approx 1,9$, $C_J \approx 1,9$, $C_{N_2}^{\parallel} \approx 4$, $C_{N_2}^{\perp} \approx 2,7$ (das „ \parallel “-Zeichen entspricht $\theta = 0$, „ \perp “ entspricht $\theta = \pi/2$); C_{CO} setzen wir gleich C_{N_2} .

Hat das Atom X die Elektronenkonfiguration np^5 , so berechnet man die elektrostatische Wechselwirkung genau wie für die Konfiguration np , wobei nur e (die Elektronenladung) durch $-e$ ersetzt wird. Die Polarisationswechselwirkung

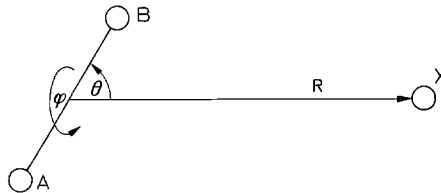


Fig. 1. Koordinaten für das System Atom-Molekül

¹ Der die Bedeutung des Ionenzustands X^+AB^- für die Termberechnung des Systems $X-AB$ bestimmende Parameter ist der Abstand $R_i \approx e^2(I_n \mp E_n)^{-1}$, bei dem der ionische Term den kovalenten „kreuzt“. I_n ist die Ionisierungsenergie des Atoms X, E_n die Elektronenaffinität des Moleküls AB (Minuszeichen) oder die Energie des quasistationären Zustands AB^- (Pluszeichen). Für das System „Alkaliatom- N_2 “ ist z. B. $R_i \approx 6,5a_0$ [4]. Die entsprechende Rechnung für das Paar $Br-N_2$ ergibt nur $R_0 \approx 2a_0$.

Tabelle 1

v	0		$n > 0$				
	J, m_J	$1/2, -1/2$	$1/2, 1/2$	$3/2, -3/2$	$3/2, -1/2$	$3/2, 1/2$	$3/2, 3/2$
0	$1/2, -1/2$	$E_0 + \Omega_{so}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \langle V_1^* \rangle_{0n}$	$\sqrt{2} \langle V \rangle_{0n}$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \langle V_1 \rangle_{0n}$	$\sqrt{2} \langle V_2 \rangle_{0n}$
	$1/2, 1/2$		$E_0 + \Omega_{so}$	$\sqrt{2} \langle V_2 \rangle_{0n}$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \langle V_1^* \rangle_{0n} - \sqrt{2} \langle V \rangle_{0n}$		$-\frac{1}{\sqrt{2}} \langle V_1 \rangle_{0n}$
$n > 0$	$3/2, -3/2$			$E_0 + \omega_{0n} + V$	V_1	V_2	0
	$3/2, -1/2$		(*)		$E_0 + \omega_{0n} - V$	0	V_2
	$3/2, 1/2$					$E_0 + \omega_{0n} - V - V_1$	
	$3/2, 3/2$						$E_0 + \omega_{0n} + V$

wurde in [9] berechnet; Quadrupol-Quadrupol- und Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung errechnet man aus den der Konfiguration np (zum Atomzustand 2P) entsprechenden Eielektronenwellenfunktionen durch direkte Integration. Die Werte der Quadrupolmomente Q und Dipolmomente d entnimmt man z. B. [10], die Mittelwerte $\langle r^2 \rangle$ für das Valenzelektron (5,17 a_0^2 beim Br-Atom, 7,08 a_0^2 beim J) wurden in [11] berechnet.

Die Matrix des Wechselwirkungsoperators für die Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand (Quantisierungsachse z ist die intermolekulare Achse) wird in Tab. 1 angegeben, worin

$$E_0 = \frac{5}{3} J - \frac{P \langle r^2 \rangle}{R^6};$$

$$V = \frac{1}{3} J + \frac{P \langle r^2 \rangle}{5R^6} - 3q Y_{20}(\theta, \varphi) - 3s Y_{10}(\theta, \varphi);$$

$$V_1 = 2\sqrt{2} q Y_{21}(\theta, \varphi) + \sqrt{6} s Y_{11}(\theta, \varphi);$$

$$V_2 = -\frac{q}{2\sqrt{2}} [Y_{22}(\theta, \varphi) - Y_{2,-2}(\theta, \varphi)];$$

$$q = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{Q \langle r^2 \rangle (-e)}{5R^5}; \quad s = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \frac{d \langle r^2 \rangle (-e)}{5R^4}$$

und

- P die Molekulpolarisierbarkeit,
 Ω_{s-0} die Spin-Bahn-Aufspaltung (${}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$) im Halogenatom,
 ω_{0v} die Änderung der molekularen Schwingungsenergie,
 J das Austauschintegral (wir berücksichtigen nur Austauschintegrale vom Typ $\sigma - \sigma$),
 Y_{lm} Kugelfunktionen sind.
 „*“ bezeichnet die komplex-konjugierte Größe.

Analyse der Potentialkurven und Querschnittsberechnung

Der mittlere Querschnitt σ errechnet sich aus der Übergangswahrscheinlichkeit $P(v, b)$ als

$$\sigma = \frac{1}{\langle v \rangle} \iint v P(v, b) \cdot f(v) 2\pi b db v^2 dv, \quad (7)$$

wo b der Stoßparameter und $f(v)$ die Maxwell'sche Funktion der Geschwindigkeit ist.

Wir betrachten zwei Fälle:

a) $\Delta\varepsilon > 0$, bei den Prozessen (2) und (3). Die Kurven der potentiellen Energie sind in Fig. 2a dargestellt (ausgezogene Linien für $\theta \approx 0$, strichpunktierte für $\theta \approx \pi/2$). Stöße mit $\theta \sim \pi/2$ tragen wenig zum Gesamtquerschnitt bei (wegen der hohen Aktivierungsenergie).

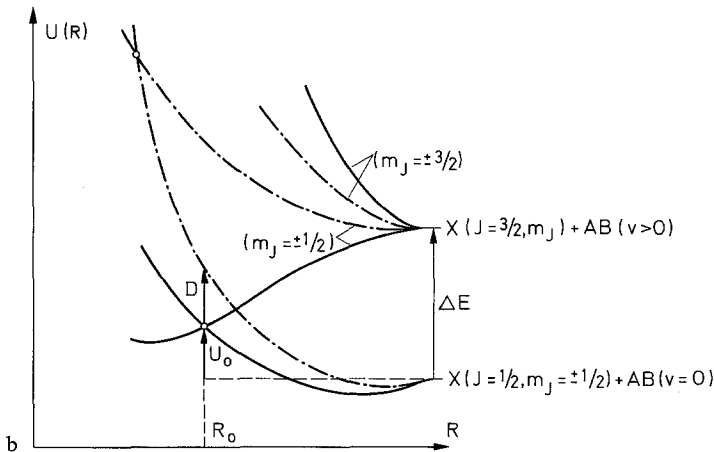
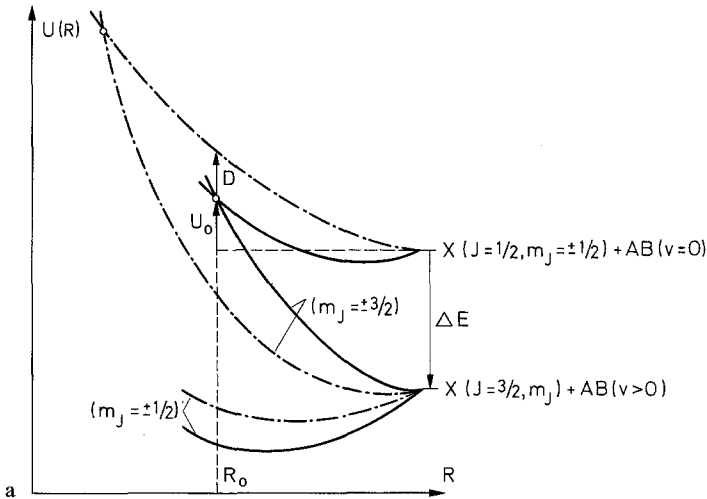


Fig. 2a u. b. Potentialkurve für das System X-AB. a $\Delta\varepsilon > 0$, b $\Delta\varepsilon < 0$ (ausgezogene Kurven für $\theta = 0$, strichpunktierte für $\theta = \pi/2$)

Sei nun $\frac{U_0 - \Delta\varepsilon}{kT} < 1$. Dann erhalten wir, wenn wir die Übergangswahrscheinlichkeit mit Hilfe der Landau-Formel [12] berechnen, über den Stoßparameter integrieren und über die Maxwell-Boltzmann-Verteilung mitteln (die entsprechenden Integrale werden durch die unvollständige Γ -Funktion ausgedrückt):

$$\sigma = g |V_{if}|^2 \frac{8\pi^2 R_0^2}{\hbar |\Delta F| \sqrt{2kT/M}} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right) \begin{cases} \frac{\sqrt{\pi}}{2}, & \text{falls } \left|\frac{\Delta\varepsilon - U_0}{kT}\right| < 1, \\ \sqrt{\frac{\Delta\varepsilon - U_0}{kT}}, & \text{falls } \frac{\Delta\varepsilon - U_0}{kT} > 1, \end{cases} \quad (8a)$$

wo $g \approx \frac{1}{1 + 2 \exp\left(-\frac{D}{kT}\right)}$ ein Wahrscheinlichkeitsfaktor für kollineare Stöße

($\theta \sim 0$), V_{if} das außerdiagonale Matrixelement zwischen Anfangs- und Endzustand, ΔF die Steigungsdifferenz der Potentialkurven ($\Delta F = F_{1/2} - F_{3/2}$) und M die reduzierte Masse der Stoßpartner ist.

Ist $\frac{U_0 - \Delta\varepsilon}{kT} > 1$, so ergibt sich eine Formel analog (10) im folgenden Abschnitt.

b) $\Delta\varepsilon < 0$ (Prozesse (4) und (5), Fig. 2 b). Hier spielen wieder die nahezu kollinearen Stöße die Hauptrolle. Da $|V_2| \ll |V_1|$ (s. Tab. 1), verlaufen die Übergänge im allgemeinen zwischen den sich „kreuzenden“ Termen ($X(^2P_{1/2 \pm 1/2})AB(v=0)$) und ($X(^2P_{3/2 \pm 3/2})AB(v>0)$).

Das außerdiagonale Matrixelement zu diesem Übergang hat die Form $V_{if}(\theta) = V_{if}^0 \sin\theta$, verschwindet also für $\theta = 0$. Deshalb werden wir die „fast“ kollinearen Stöße ($1/3 \leq \cos^2\theta \leq 1$) betrachten und $|V_{if}(\theta)|^2$ über den Winkel θ mitteln.

Wir erhalten

$$\langle |V_{if}(\theta)|^2 \rangle_\theta = |V_{if}^0|^2 \cdot g_\theta, \quad \text{wo } g_\theta \approx 0,154.$$

Für $U_0 < kT$ wird

$$\sigma = g_\theta |V_{if}^0|^2 \frac{4\sqrt{\pi} \pi^2 R_0^2}{\hbar |\Delta F| \sqrt{2kT/M}}. \quad (9)$$

Diese Formel ist (8a) analog.

Für $U_0 > kT$ verwenden wir zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit den die Airy-Funktion enthaltenden bekannten Ausdruck [12] und erhalten

$$\sigma = g_\theta \pi R_0^2 \approx \frac{W}{kT} \exp(-U_0/kT), \quad (10)$$

wo

$$\approx = |V_{if}^0|^2 \frac{4\pi(2M)^{2/3}}{\hbar^{4/3}(F_i F_f)^{1/3}(F_f - F_i)^{2/3}}; \quad W = \left(\frac{\hbar^2}{2M}\right)^{1/3} \left(\frac{F_i F_f}{F_f - F_i}\right)^{2/3}$$

Tabelle 2. Alle Größen (außer σ) in atomaren Einheiten. Die Querschnitte sind für $T = 300^\circ \text{K}$ berechnet

	$\Delta \varepsilon$	R_0	U_0	$F_{1,1/2}$	$F_{3,1/2}$	D	N	$\sigma_{\text{theor}} (\text{\AA}^2)$	$\sigma_{\text{exp}} (\text{\AA}^2)$	γ_0
Br + N ₂	$4,31 \cdot 10^{-3}$	5,1	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	67	$(1,5 \div 7) \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	[1]
Br + CO	$2,62 \cdot 10^{-3}$	5,8	≈ 0	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$-1,5 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	83	$(5 \div 37) \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	[1]
J + N ₂	$-3,44 \cdot 10^{-3}$	5,5	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	67	$(0,4 \div 1,9) \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$ $0,93 \cdot 10^{-5}$	[1] [2]
J + CO	$-5,72 \cdot 10^{-3}$	5,4	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	83	$(0,7 \div 3,6) \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$ $6,9 \cdot 10^{-5}$	[1] [2]

Falls $W < U_0$, können die Energiekurven im Gebiet $R \approx R_0$, für das wir Formel (10) erhalten haben, durch Geraden angenähert werden. Eine fundamentale Schwierigkeit bei der Berechnung der Schwingungsübergänge im Molekül liegt darin, daß ausreichend genaue Kenntnisse über die Abhängigkeit von Quadrupol- und Dipolmomenten, Polarisierbarkeit usw. von der Schwingungskordinate x fast völlig fehlen, Größen, durch die die intermolekulare Wechselwirkung ausgedrückt wird.

Zur Abschätzung des Querschnitts setzen wir

$$|\langle V_{if}(x) \rangle_{0n}| \approx \frac{1}{\sqrt{n!(2N)^{n/2}}} \gamma |A\varepsilon|, \quad (11)$$

wo (s. Anhang, Formel (A 8)) der Parameter N nahe der Zahl der Schwingungszustände des Moleküls liegt und

$$\gamma = \left| \sum_{k=1}^n (-1)^k \frac{\partial^k V_{if}(x=0)}{\partial x^k} \left(\frac{1}{\beta} \right)^k d_{kn}/A\varepsilon \right|$$

ist. Da bei $R \approx R_0$ $\frac{\partial^k V_{if}}{\partial x^k} \sim V_{if} \sim A\varepsilon$, ist $\gamma \sim 1$.

Wir verwenden die vorhandenen Daten über die Abhängigkeit des molekularen Ionisierungspotentials, des Quadrupol- und Dipolmoments von der Schwingungskordinate x zur Abschätzung von γ und erhalten $\gamma \approx 0,3 \div 0,9$ für die Prozesse (2) und (3), $\gamma \approx 0,4 \div 1,5$ für (4) und (5). In Tab. 2 sind die (als γ_0 bezeichneten) γ -Werte angegeben, bei denen der theoretisch berechnete Querschnitt mit dem experimentellen zusammenfällt.

Diskussion der Ergebnisse

Die in Tab. 2 dargestellten Rechenergebnisse zeigen, daß die Annahme eines mit einem atomaren Elektronenübergang gleichzeitigen molekularen Schwingungsübergangs den experimentellen Wert des Stoßquerschnitts zu erklären erlaubt. Die weitere experimentelle Untersuchung dieser Prozesse, speziell der Funktion $\sigma(T)$, kann den Charakter der Wechselwirkung aufklären (s. Formel (8)–(10)). Außerdem ist im ersten der beiden oben betrachteten Fälle (s. Fig. 2a) nicht ausgeschlossen, daß sich ein langlebiger Komplex $[X-AB]$ bildet, falls die kinetische Energie E der aufeinanderzueiliegenden Partner der Bedingung

$U_0 < E < A\varepsilon$ genügt. Über die Rolle der verschiedenen Wechselwirkungstypen läßt sich folgendes sagen.

Den Hauptbeitrag zu den Diagonalelementen der Matrizen (s. Tab. 1) liefern Austausch- und Polarisationskräfte (Dispersionskräfte); doch zur Berechnung der Differenzen von Diagonalelementen (für die Bestimmung der „Kreuzungspunkte“ von Termen) und der Nichtdiagonalelemente muß man alle oben angegebenen Arten von Wechselwirkung berücksichtigen.

Anhang

Matrizelemente zu den Eigenfunktionen des Morse-Potentials für zweiatomige Moleküle

Bekanntlich haben die Eigenfunktionen zum Morse-Potential

$$U(x) = D[\exp(-2\beta x) - 2\exp(-\beta x)], \quad x = r - r_e \quad (\text{A1})$$

die Form [12]

$$\psi_n(x) = B_n \exp(-\xi/2) \cdot \xi^{s_n} \cdot F(-n, 2s_n + 1, \xi), \quad (\text{A2})$$

wo F die konfluente hypergeometrische Funktion, $\xi = 2N \exp(-\beta x)$, $s_n = N - (n + 1/2)$, μ die reduzierte Masse und $N = \sqrt{2\mu D/\beta\hbar}$ ist.

Den Normierungsfaktor B_n erhält man leicht zu

$$B_n = \left[\frac{\beta(2s_n + 1) \cdots (2s_n + n)}{\Gamma(2s_n) \cdot n!} \right]^{1/2}. \quad (\text{A3})$$

Weiter erhalten wir durch direkte Integration

$$\langle \exp(-\alpha x) \rangle_{0n} = (2N)^{-a} (-1)^n \frac{\Gamma(2s_0 + a - n) (a)_n (2s_n)^{1/2}}{[\Gamma(2s_0) \Gamma(2s_0 - n + 1) \cdot n!]^{1/2}}, \quad (\text{A4})$$

wo $a = \alpha/\beta$; $(a)_n = \Gamma(a + n)/\Gamma(a)$.

Ist $a = -m$ (m ganze Zahl ≥ 0), so verschwindet für $n \geq m + 1$ das Matrixelement (A4).

Im Fall $n \ll N$, $a \ll N$ ist

$$\langle \exp(-\alpha x) \rangle_{0n} \simeq (-1)^n \frac{(a)_n}{\sqrt{n!} (2N)^{n/2}}. \quad (\text{A5})$$

Durch Entwickeln von linker und rechter Seite der Gl. (A5) nach Potenzen von α erhalten wir (für $0 < k \leq n$)

$$\langle x^k \rangle_{0n} \simeq (-1)^{n-k} \frac{k!}{\beta^k \sqrt{n!} (2N)^{n/2}} d_{kn}. \quad (\text{A6})$$

wo d_{kn} eine ganze Zahl ist, die der Rekursionsformel

$$d_{kn} = d_{k-1, n-1} + (n-1) d_{k, n-1}; \quad d_{1n} = (n-1)!; \quad d_{nn} = 1 \quad (\text{A7})$$

genügt.

Nun erhalten wir für das Matrixelement zu einer willkürlichen Funktion $f(x)$ folgenden Ausdruck

$$\langle f(x) \rangle_{0n} \simeq \frac{(-1)^n}{\sqrt{n!(2N)^{n/2}}} \sum_{k=1}^n (-1)^k \cdot f_k \cdot \left(\frac{1}{\beta}\right)^k d_{kn}, \quad (\text{A8})$$

wo

$$n > 0; \quad f_k = \frac{\partial^k f(x=0)}{\partial x^k}.$$

Weiter erhalten wir

$$\begin{aligned} \langle \exp(-\alpha x) \rangle_{nn} = & \frac{\Gamma(2s_n + a)}{\Gamma(2s_n)} \left[1 + \frac{na(a-1)}{1^2(2s_n+1)} + \frac{n(n-1)(a+1)a(a-1)(a-2)}{1^2 \cdot 2^2(2s_n+1)(2s_n+2)} \right. \\ & \left. + \dots + \frac{n(n-1) \dots 1 \cdot (a+n-1) \dots (a-n)}{1^2 \dots n^2(2s_n+1) \dots (2s_n+n)} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A9})$$

Das ergibt speziell, für $n \ll N$, $a \ll N$

$$\langle \exp(-\alpha x) \rangle_{nn} \simeq 1 + \frac{2n+1}{4N} (a^2 - 3a);$$

$$\langle x \rangle_{nn} \simeq \frac{3(2n+1)}{4\beta N};$$

$$\langle x^2 \rangle_{nn} \simeq \frac{2n+1}{2\beta^2 N}.$$

Literatur

1. Donovan, R. J., Husain, D.: Trans. Faraday Soc. **62**, 11, 1052 (1965); **62**, 2023, 2643, 2987 (1966).
2. Husain, D., Wiesenfeld, J. R.: Trans. Faraday Soc. **63**, 1349 (1967).
3. Bychovskij, V. K., Nikitin, E. E.: Optika i Spektroskopija **16**, 201 (1964).
4. Andreev, E. A., Voronin, A. I.: Chem. Physics Letters **3**, 488 (1969).
5. Gor'kov, L. P., Pitaevskij, L. P.: Doklady AN SSSR **151**, 822 (1963).
6. Umanskij, S. Ja., Nikitin, E. E.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **13**, 91 (1969).
7. Herman, F., Skillman, S.: Atomic structure calculations. Englewood Cliffs: Prentice-Hall 1963.
8. Cade, P. E., Sales, K. D., Wahl, A. C.: J. chem. Physics **44**, 1973 (1966).
9. Nikitin, E. E.: Optika i Spektroskopija **22**, 599 (1967).
10. National Bureau of Standards, Technical Note 438, 1967.
11. Mann, J. B.: J. chem. Physics **46**, 1646 (1967).
12. Landau, L. D., Lifschitz, E. M.: Quantenmechanik. Berlin: 1966. (Russ. Original: Moskau, 1963).

Prof. Dr. E. E. Nikitin
 Institut für chemische Physik
 der Akademie der Wissenschaften
 Vorobjevskoje Chaussée 2b
 Moskau V-334, UdSSR