

переходу атома из состояния 3^1P в нормальное состояние, при увеличении давления возбужденные атомы стремятся сконцентрироваться в объеме, занимаемом пучком и при $k_0 l \geq 100$ (где l — расстояние от оси пучка до стенки пушки, а k_0 — коэффициент поглощения в центре линии) уже подавляющая часть возбужденных атомов сосредоточена в объеме пучка.

Сила осциллятора линии криптона 116.5 нм, согласно [4], равна 0.135, что соответствует $k_0 = 24 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ при давлении 1 мм рт. ст. Следовательно, при давлениях $(2-15) \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и расстоянии от оси трубки до выходного окна 13 мм k_0 изменяется от 60 до 470, т. е. поглощение достаточно велико.

Расчет Фелпса сделан в предположении, что контур линии определяется только доплеровским уширением. В случае криптона при $k_0 l \approx 100$ основную роль начинает играть естественное уширение, что, согласно [5], увеличивает относительную прозрачность газа и, следовательно, ведет к уменьшению концентрации возбужденных атомов на больших расстояниях от пучка.

Коэффициент поглощения линии 123.6 нм близок к коэффициенту поглощения линии 116.5 нм (для линии 123.6 нм, согласно [5], сила осциллятора равна 0.158, что соответствует $k_0 = 28 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ при давлении 1 мм рт. ст.). Следовательно, диффузия излучения не должна влиять и на интенсивность линии 123.6 нм. Полученная в эксперименте зависимость интенсивности этой линии от давления указывает на наличие вторичных процессов, вносящих вклад в возбуждение линии. Однако форма функции возбуждения этой линии для исследованных давлений не зависит от давления (с точностью до ошибок измерений, равных примерно 10%).

В заключение автор выражает благодарность С. Э. Фришу за внимание к работе и обсуждение результатов.

Литература

- [1] И. А. Мухитдинова, В. Е. Яхонтова. Опт. и спектр., 24, 448, 1968.
- [2] И. П. Богданова, В. Д. Марусин. Опт. и спектр., 26, 154, 1969.
- [3] A. V. Phelps. Phys. Rev., 110, 1362, 1958.
- [4] P. G. Wilkinson. J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transf., 5, 503, 1965.
- [5] Л. М. Биберман, И. М. Гуревич. ЖЭТФ, 20, 108, 1950.

Поступило в Редакцию 15 мая 1969 г.

УДК 539.194+539.196.3

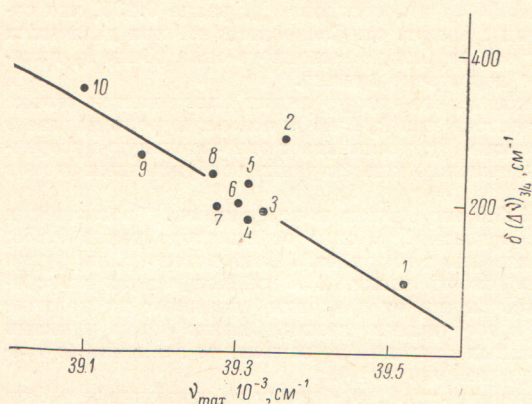
О РОЛИ ФЛУКТУАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В УШИРЕНИИ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОСТЯХ И РАСТВОРАХ

Н. Г. Бахшиев и О. В. Свердлова

Известно, что флуктуационные процессы, обусловленные тепловым движением молекул, способны играть существенную роль в уширении спектральных полос жидких конденсированных систем (см., например, [1-4]). Согласно [4], во многих случаях одним из важных критериев, свидетельствующих о флуктуационной природе размытия полосы, может служить наличие определенной корреляции между шириной δ ($\Delta\nu$) этой полосы в спектре жидкости (раствора) и величиной ее смещения $\Delta\nu$ относительно соответствующего спектра газовой фазы. Существенно при этом, что в наиболее отчетливом виде (линейная зависимость) такая корреляция должна иметь место для жидких систем, в которых преобладают межмолекулярные взаимодействия дисперсионного характера.

В работе [4] с точки зрения рассматриваемых соображений удалось проанализировать некоторые известные эмпирические закономерности, относящиеся к инфракрасным спектрам молекул. Между тем представляет значительный интерес факт существования обсуждаемой зависимости в электронно-колебательных спектрах жидкостей и растворов, поскольку такая зависимость не должна, вообще говоря, зависеть от природы спектров. Мы воспользовались для этой цели экспериментальными результатами работ [1], посвященных систематическому исследованию влияния дисперсионных взаимодействий на длинноволновый электронный спектр поглощения бензола. Возможность наблюдения ожидаемой зависимости определяется в данном случае тем обстоятельством, что спектр паров бензола является квазилинейчатым, т. е. его уширение при переходе молекулы в жидкую фазу имеет преимущественно межмолекулярную природу.

Как видно из рисунка, построенного по данным [1], корреляция между шириной $\delta(\Delta\nu)_{3/4}$ наиболее интенсивной электронно-колебательной компоненты этой полосы (на уровне отсчета $\frac{3}{4}$) и ее положением ν_{\max} действительно имеет место (остальные



Зависимость ширины $\delta(\Delta\nu)_{3/4}$ полосы бензола в растворах от положения ν_{\max} этой полосы.

Растворитель: 1 — перфторпентан, 2 — вода, 3 — п-гексан, 4 — метилловый спирт, 5 — фреон-113, 6 — этиловый спирт, 7 — ацетон, 8 — циклогексан, 9 — бензол (жидкость), 10 — CCl₄.

о том, что флуктуационный механизм играет, по-видимому, более существенную роль в размытии молекулярных (в том числе электронных) спектров, чем это принято считать в настоящее время. В связи с этим следует еще раз особо подчеркнуть, что последнее заключение относится преимущественно не к тем спектральным полосам, ширина которых определяется в основном внутримолекулярными факторами (см., например, [5]).

Литература

- [1] О. В. Свердловва. Опт. и спектр., сб. № 2, 31, 1963; Канд. дисс. Л., 1963.
- [2] A. D. Buckingham. Proc. Roy. Soc., A255, 32, 1960; Trans. Farad. Soc., 56, 753, 1960.
- [3] R. G. Gordon. J. Chem. Phys., 39, 2788, 1963.
- [4] Н. Г. Бахшиев, Ю. Е. Забиякин. Опт. и спектр., 26, 75, 1969.
- [5] Б. С. Непорент. ЖЭТФ, 21, 172, 1951; Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 533, 1951.

Поступило в Редакцию 19 мая 1969 г.

УДК 535.2.01

ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ В ГАЗАХ И СВЕТОВОЕ ЭХО

В. В. Самарцев

Световые индукция [1] и эхо [2] могут служить мощным средством изучения релаксационных процессов, протекающих в веществах. В работах [3, 4] обсуждалась возможность наблюдения этих сигналов в газах, которая была впервые экспериментально осуществлена Пателом и Слушером.

Рассмотрим систему N частиц с неэквидистантным энергетическим спектром $E_1 < E_2 < \dots < E_m$ (E_m — энергия уровня m). Развитие такой системы под действием поля световой волны с компонентами напряженности

$$E_1^l = E \cos[\omega t + \mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}^l(t)]; \quad E_2^l = E \sin[\omega t + \mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}^l(t)],$$

(где E — амплитуда напряженности; \mathbf{k}_n и ω — волновой вектор и частота световой волны, \mathbf{r}^l — радиус-вектор l -й частицы) с хорошим приближением [6] может быть