

Полученные соотношения целиком описывают форму контура рассеянного света. В случае жидкости характерные времена диффузии, теплопроводности и затухания звука для расстояний, сравнимых с длиной волны видимого света, различаются между собой больше, чем на порядок; при этом, если пренебречь процессами термо- и бародиффузии, формулы (10), (11) можно существенно упростить. В окрестности критической точки расслаивания необходимо дополнительно учесть также нелокальную связь между s и μ в уравнении состояния [4]. В смесях газов все характерные времена одного порядка и контур рассеяния можно получить только из расчета по общим формулам.

Литература

- [1] С. М. Рытов. ЖЭТФ, 33, 166, 514, 669, 1957.
 [2] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика, М., 1964.
 [3] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Механика сплошных сред, М., 1953.
 [4] М. Ш. Гитерман, В. М. Канторович. ЖЭТФ, 47, 2134, 1964.

Поступило в Редакцию 4 июля 1969 г.

УДК 539.184.27

ШТАРКОВСКОЕ СМЕЩЕНИЕ ДЛИН ВОЛН СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ Si I, Ge I, Sn I И Pb I В ИСКРОВОМ РАЗРЯДЕ

Е. В. Кондрагьева

В искровом разряде центры тяжести ряда линий Si I, Ge I, Sn I, Pb I смещены. Спектральные линии, для которых наблюдалось смещение, в условиях опыта были самообращены, но минимум интенсивности находился не в середине линий, а был сдвинут в сторону больших или меньших длин волн на $0.1-0.2 \text{ \AA}$.¹ Спектры фотографировались при помощи спектрографа ДФС-8 с дифракционной решеткой, имеющей 600 штр./мм. Смещение центров тяжести спектральных линий наблюдалось в спектрах второго порядка решетки. Напряжение на электроды подавалось от искрового генератора ИР-3. Условия разряда: емкость разрядного контура 0.02 мкф, дополнительный разрядный промежуток 3-4 мм, дополнительная индуктивность разрядного контура варьировалась в пределах от нуля до 0.55 мГн. Электроды располагались горизонтально в одной плоскости. Изображение искры проектировалось на плоскость щели спектрографа при помощи одной линзы.

Длины волн и классификация [1] линий, для которых наблюдалось смещение $\Delta\lambda$, приведены в таблице. Оценивался лишь порядок величины смещения, так как $\Delta\lambda$ зависит от условий разряда и расстояния между электродами. Смещение $0.1-0.2 \text{ \AA}$ наблюдалось при расстоянии между электродами $d \leq 1$ мм. При увеличении межэлектродного промежутка $\Delta\lambda$ уменьшается. По-видимому, это вызвано уменьшением напряженности электрического поля между электродами.

Самообращение спектральных линий легче наблюдать при введении в разрядный контур дополнительной индуктивности. Например, для линий Pb I 3573 и 3740 \AA минимум, возникающий при самообращении, удалось обнаружить только при $L \geq 0.05$ мГн. Но смещение центра тяжести линии заметно лишь в том случае, если полуширина минимума по крайней мере в два-три раза меньше полуширины самой линии. При $L \geq 0.05$ мГн некоторые линии самообращены настолько сильно, что установить, в какую сторону у них смещен центр тяжести, не удается. Для линии Ge I 2417 \AA ($4p^2\ ^3P-5d^2D^0$) и линии Sn I 2594 \AA ($5p^2\ ^1D-5d^1D^0$) минимумы, возникающие при самообращении, достаточно узки, но в условиях опыта они кажутся не смещенными.

Из результатов, приведенных в таблице, следует, что центры тяжести линий, принадлежащих одному мультиплету, смещены в одну и ту же сторону. В то же время центры тяжести линий, возникающих при переходах с уровней $4s^3P^0$, $4s^2P^0$, $5s^3P^0$, $5s^1P^0$, $6s^3P^0$, $6s^1P^0$, $7s^3P^0$, $7s^1P^0$, сдвинуты к большим длинам волн, а с уровней $3d^1D^0$, $5d^3D^0$ (для Sn), $6d^3D^0$ сдвинуты к меньшим длинам волн.

¹ При изучении сдвига в спектрах выяснено, что в условиях опыта смещаются линии излучения относительно линий поглощения.

Штарковское смещение длин волн спектральных линий SiI, GeI, SnI и PbI

Элемент	Смещение *	λ , Å	Энергии уровней, эв		Переход		
			нижнего	верхнего			
Si	+	2506	0.01	4.93	} $3p^2 3P - 4s^3 P^0$		
	+	2514	0.00	4.91			
	+	2516	0.03	4.93			
	+	2519	0.01	4.91			
	+	2524	0.01	4.90			
	+	2528	0.03	4.91			
Ge	+	2881	0.78	5.06	} $3p^2 1D - 4s^1 P^0$ $3p^2 1D - 3d^1 D^0$		
	-	2435	0.78	5.85			
	+	2592	0.07	4.83	} $4p^2 3P - 5s^3 P^0$		
	+	2651	0.17	4.83			
	+	2691	0.07	4.65			
	+	2709	0.07	4.62			
	+	2754	0.17	4.65			
	Sn	+	2498	0.00	4.94	} $4p^2 3P - 5s^1 P^0$	
		+	2533	0.07	4.94		
		+	2740	2.02	6.52	} $4p^2 1S - 4d^1 P^0$ $4p^2 1D - 5s^1 P^0$ $4p^2 1D - 5s^3 P^0$	
+		3039	0.88	4.94			
+		3269	0.88	4.65			
Pb		+	2706	0.21	4.77	} $5p^2 3P - 6s^3 P^0$	
		+	2840	0.42	4.77		
		+	2863	0.00	4.31		
		+	3009	0.21	4.31		
		+	3034	0.21	4.28		
		+	3175	0.42	4.31		
		Pb	+	2546	0.00	4.85	} $5p^2 3P - 6s^1 P^0$
			+	2661	0.21	4.85	
			+	2422	1.06	6.16	} $5p^2 1D - 5d^1 F^0$
			-	2246	0.00	5.49	
			-	2334	0.21	5.49	} $5p^2 3P - 5d^3 D^0$
			-	2355	0.21	5.45	
-			2429	0.42	5.50		
Pb	-		2269	0.42	5.86	} $5p^2 3P - 5d^3 F^0$	
	-		2483	0.42	5.39		
	-		2496	1.06	6.01	} $5p^2 1D - 5d^3 P^0$	
	-		2572	1.06	5.86		
	-		2851	1.06	5.39	} $5p^2 1D - 5d^3 F^0$	
	-	2780	1.06	5.50			
	Pb	+	2476	0.97	5.95	} $6p^2 3P - 7s^3 P^0$	
		+	2663	1.31	5.95		
		+	2833	0.00	4.36		
		+	3639	0.97	4.36		
		+	3683	0.97	4.32		
		+	4058	1.31	4.36		
Pb		+	2577	1.31	6.10	} $6p^2 3P - 7s^1 P^0$ $6p^2 1D - 7s^1 P^0$ $6p^2 1D - 7s^3 P^0$	
		+	3573	2.65	6.10		
		+	3740	2.65	5.95		
		-	2614	0.97	5.69	} $6p^2 3P - 6d^3 D^0$	
		-	2823	1.31	5.69		
		-	2802	1.31	5.72	} $6p^2 3P - 6d^3 F^0$	
-	2873	1.31	5.61				

* Знак (+) обозначает смещение центра тяжести спектральной линии к большим длинам волн, а знак (-) к меньшим длинам волн.

Литература

- [1] C. E. Moore. A Multiplet Table of Astrophysical Interest. N. B. S., Washington, 1945; An Ultraviolet Multiplet Table, Sec. 1, 1950. Sec. 2, 1952, Sec. 3 1962, N. B. S., Washington.

Поступило в Редакцию 5 июля 1969 г.

УДК 539.194.01

О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ПРОГРЕССИРУЮЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ К РАСЧЕТУ ПОСТОЯННЫХ КОРИОЛИСОВА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В. С. Тимошинин и И. Н. Годнев

Метод прогрессирующей жесткости [1, 2], как показала его проверка и интерпретация в свете теории характеристических частот [3, 4], оказался хорошо применимым для расчета силовых постоянных [5] и амплитуд колебаний [6, 12] молекул XU_n , вековые уравнения которых в координатах симметрии содержат блоки не выше второй степени. Ниже сообщается о возможности применения метода прогрессирующей жесткости к расчету постоянных кориолисова взаимодействия указанных молекул XU_n .¹ Допущение о существовании характеристических колебаний (коэффициент нехарактеристичности по частоте $\alpha=0$ для любой из частот ν_1 и ν_2 , или коэффициент нехарактеристичности по форме $\beta_m=0$ для малой частоты ν_2) позволяет объяснить [4] равенство $D_{12}=0$ в двумерных блоках векового уравнения в координатах симметрии. Тем самым объясняется выбор формы двумерного блока в координатах симметрии в виде

$$L = \begin{pmatrix} L_{11} & 0 \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

постулированный Ларноди [1].

В этом случае элементы матрицы формы вычисляются на основании кинематических коэффициентов [12].

Естественно, что указанный выбор L позволяет просто найти матрицу ξ^α [13] постоянных кориолисова взаимодействия

$$\xi^\alpha = L_q^{-1} C_q^\alpha \tilde{L}_q^{-1} = L_s^{-1} C_s^\alpha \tilde{L}_s^{-1} \quad (\alpha - x, y, z), \quad (2)$$

где L_q, L_s — соответственно формы колебаний в естественных координатах и координатах симметрии, а C_q^α и C_s^α — матрицы, введенные Мил и Поло [13] и Пономаревым [14]. Элементы матриц C_q^α и C_s^α вычисляются по массам атомов молекулы и структурным параметрам.

Таким образом, метод прогрессирующей жесткости при условии его применимости дает возможность рассчитывать все элементы матрицы ξ^α ($\alpha - x, y, z$) только на основании масс атомов и структурных параметров молекулы.

Сравнение значений постоянных кориолисова взаимодействия, рассчитанных по методу прогрессирующей жесткости со спектроскопическими данными

Молекула	Тип симметрии	Постоянные кориолисова взаимодействия	Спектроскопические данные [15-17]	Наш расчет
BCl_3	D_{3h}	ξ_{33}^z	0.78 ± 0.04	0.830
PF_3	C_{3v}	ξ_{33}^z	0.48	0.419
AsF_3	C_{3v}	ξ_{33}^z	0.21	0.230
WF_6	O_h	ξ_{33}^z	0.20 ± 0.03	0.172

¹ Работа по изучению применений одного из вариантов метода прогрессирующей жесткости [1, 2] начата недавно также Мюллером и сотрудниками [7-9]. Однако значительная часть такой работы уже выполнена [2, 5, 6, 10-12].