

## 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  $XU_n$ .<sup>1</sup> Допущение о существовании характеристических колебаний (коэффициент нехарактеристичности по частоте  $\alpha=0$  для любой из частот  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , или коэффициент нехарактеристичности по форме  $\beta_{ш}=0$  для малой частоты  $\nu_2$ ) 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  $\xi^\alpha$  [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  $C_q^\alpha$  и  $C_s^\alpha$  — матрицы, введенные Мил и Поло [13] и Пономаревым [14]. Элементы матриц  $C_q^\alpha$  и  $C_s^\alpha$  вычисляются по массам атомов молекулы и структурным параметрам.

Таким образом, метод прогрессирующей жесткости при условии его применимости дает возможность рассчитывать все элементы матрицы  $\xi^\alpha$  ( $\alpha - x, y, z$ ) 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
$BCl_3$	$D_{3h}$	$\xi_{33}^z$	$0.78 \pm 0.04$	0.830
$PF_3$	$C_{3v}$	$\xi_{33}^z$	0.48	0.419
$AsF_3$	$C_{3v}$	$\xi_{33}^z$	0.21	0.230
$WF_6$	$O_h$	$\xi_{33}^z$	$0.20 \pm 0.03$	0.172

<sup>1</sup> 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].



В таблице проведено сравнение рассчитанных значений элемента  $\xi_{33}^z$  матрицы  $\xi_z$  (ось координат  $z$  совпадает с осью симметрии молекулы [13]) с величинами, найденными из анализа инфракрасного спектра [15-17].<sup>2</sup>

Проверка, проведенная нами, как и следовало ожидать, показала хорошую применимость метода прогрессирующей жесткости к молекулам  $XU_n$  указанного типа.

### Литература

- [1] M. Lagnaudie. J. Phys. et rad., 15, 365, 1954.
- [2] И. В. Орлова, И. Н. Годнев. Опт. и спектр., 6, 447, 1959.
- [3] В. Н. Виноградова, И. Н. Годнев, Изв. вузов, физика, № 1, 57, 1965.
- [4] И. Н. Годнев, А. М. Александровская. Ж. прикл. спектр., 4, 358, 1966.
- [5] И. Н. Годнев, А. М. Александровская, А. С. Свердлин. Ж. физ. хими, 36, 2609, 1962.
- [6] А. Н. Майоров, И. Н. Годнев, Ж. прикл. спектр., 8, 109, 1968.
- [7] C. J. Peacock, A. Müller. J. Mol. Spectr., 26, 454, 1968.
- [8] R. Kebabcioğlu, A. Müller. Z. Naturforsch., 23a, 1310, 1968.
- [9] A. Müller, B. Krebs, C. J. Peacock. Z. Naturforsch., 23a, 1024, 1968.
- [10] А. М. Александровская, В. Н. Виноградова, И. Н. Годнев. Опт. и спектр., сб. 3, 64, 1967.
- [11] И. Н. Годнев, А. М. Александровская. Опт. и спектр., 10, 27, 1961.
- [12] А. Н. Майоров, И. Н. Годнев. Ж. прикл. спектр., 4, 526, 1967.
- [13] J. M. Meal, S. R. Polo. J. Chem. Phys., 24, 1119, 1126, 1956.
- [14] Ю. И. Пономарев. Опт. и спектр., 18, 158, 1965.
- [15] I. W. Levin, S. Abramowitz. J. Chem. Phys., 43, 4213, 1965.
- [16] S. Abramowitz, I. W. Levin. Inorg. Chem., 6, 538, 1967.
- [17] L. C. Hoskins. J. Chem. Phys., 45, 4594, 1966.

Поступило в Редакцию 10 июля 1969 г.

УДК 535.373.2.096

## О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СВЕЧЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО РУБИНА

И. Я. Герловин и Н. А. Толстой

В настоящем сообщении приводятся дополнительные сведения о взаимодействии центров свечения в рубине, полученные в результате исследования спектра и кинетики люминесценции порошкообразного образца синтетического рубина в интервале температур 4.2—293° К. Концентрация хрома в образце составляла 2 мол.%. Для записи спектра использовался монохроматор ДФС-12, приемник — ФЭУ-22. Источник возбуждения — лампа ДРШ-250 со светофильтром СЗС-10.

О характере температурных изменений в спектре люминесценции можно судить по рис. 1, на котором представлены результаты исследований. Наибольший интерес представляет поведение головных  $R$ -линий, испускаемых одиночными ионами хрома, двух относительно узких  $N$ -линий, приписываемых парным центрам — димерам, и наиболее интенсивной в длинноволновой области полосы с максимумом около 7800 Å. Можно считать установленным [1], что взаимодействие одиночных и парных центров в рубине приводит к передаче энергии от мономеров к димерам, т. е. к сенсбилизации свечения  $N$ -линий. Кроме того, для объяснения сильного уменьшения относительной интенсивности  $N$ -линий при нагревании от 77 до 293° К выдвигалось предположение [2] о возможности обратной передачи энергии от димеров к мономерам. Дефицит энергии, определяемый большей величиной  $R$ -кванта по сравнению с  $N$  (разность  $\Delta E_{RN}$  составляет 230 см<sup>-1</sup> для  $N_1$ - и 180 см<sup>-1</sup> для  $N_2$ -квантов) восполняется при этом за счет тепловых колебаний решетки. Естественно, что возникновение двухстороннего обмена между мономерами и димерами приведет к перераспределению интенсивностей  $R$ - и  $N$ -линий, но в то же время суммарная их яркость должна остаться неизменной. Однако результаты наших экспериментов не укладываются в рамки такой модели. Как видно из рис. 1, при изменении температуры от 4.2 до 293° К яркость  $N$ -линий меняется примерно на два порядка, превышая более чем на порядок яркость  $R$ -линий, тогда как последняя не испытывает существенных изменений во всем указанном температурном диапазоне. Отсюда можно заключить, что для туше-

<sup>2</sup> Постоянная  $\xi_{44}^z$  не приводится, так как она линейно выражается через  $\xi_{33}^z$  [13].