

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

О ТЕОРИИ ШИРИНЫ АТОМНЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

И. И. Собельман

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая статья посвящена теории уширения спектральных линий, обусловленного взаимодействием излучающего атома с окружающими его частицами, — другими атомами и молекулами, ионами и электронами. Основное внимание уделяется обсуждению новых результатов и успехов, достигнутых в теории этого явления после выхода в свет широкоизвестных обзоров Вейскопфа¹ (1933 г.) и Маргенау и Ватсона⁴ (1936 г.). При изложении используется опубликованная несколько позднее обзорная статья Уизольда² (1943 г.), особенно в части иллюстрации теории экспериментом. Обсуждение экспериментальных работ проводится только в связи с теорией и не претендует на полноту.

Вначале теория развивалась на основе аналогии между атомом и классическим осциллятором. Распределение интенсивности в линии излучения осциллятора, колебание которого в общем случае может быть записано в виде:

$$f(t) = A(t) \exp \left[i \int_{-\infty}^t \omega_p(t') dt \right] \quad (1)$$

определяется, как известно, разложением $f(t)$ в интеграл Фурье

$$f_\omega = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi T)^{1/2}} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (2)$$

$$I(\omega) d\omega \sim \overline{f_\omega f_\omega^*} d\omega. \quad (3)$$

Если заменить атом эквивалентным атомным осциллятором с амплитудой $A(t)$ и мгновенной частотой $\omega_p(t)$, равной разности

начального и конечного термов, то вычисление $I(\omega) d\omega$ сводится к соотношениям (2) и (3). Для определения $A(t)$ и $\omega_p(t)$ необходимо сделать некоторые предположения относительно характера взаимодействия. При решении этого вопроса сложились две совершенно различные концепции: ударная (Лорентц, Ленц и Вейскопф^{1, 2}) и статистическая (Хольцмарк, Кун и Маргенау^{1, 2, 4}).

В первой предполагается, что решающую роль играет возмущение фазы осциллятора в момент столкновения. Между двумя столкновениями, которые считаются мгновенными, возмущением можно пренебречь и положить $A = \text{const}$ и $\omega_p = \omega_0$, где ω_0 — невозмущённое значение частоты осциллятора. Благодаря столкновениям колебание осциллятора разбивается на ряд неинтерферирующих (некогерентных) цугов, что и вызывает уширение линии.

В основу второй концепции положено допущение, что атом постоянно испытывает внешнее воздействие, вследствие чего ω_p непрерывно меняется во времени. Предполагая это изменение медленным, можно считать, что $I(\omega) d\omega$ просто пропорционально вероятности $W(\omega) d\omega$, с которой ω_p принимает значения, заключённые в интервале $\omega, \omega + d\omega$.

Как и следовало ожидать, обе концепции дают резко отличные выражения для формы и ширины линии.

Анализ экспериментальных фактов показал, что как ударная, так и статистическая теория в состоянии удовлетворительно объяснить ряд экспериментальных фактов (см. по этому поводу¹ и⁴). Одновременно наметились вопросы, нуждающиеся в уточнении. Так, наличие двух диаметрально противоположных концепций ставит вопрос о границах их применимости, соотношении между ними и их связи с общими соотношениями (2) и (3). Долгое время не удавалось истолковать наблюдаемый экспериментально сдвиг линии при малых давлениях, пропорциональный плотности возмущающих частиц N .

За время, прошедшее с момента выхода в свет обзоров¹ и⁴, появились работы Линдхольма¹³, Фоли³⁰ и Андерсона¹², выяснившие вопрос о сдвиге линии. Точно так же удалось внести ясность и в вопрос о соотношении ударной и статистической теорий^{2, 39}.

Особое место занимает задача построения последовательной квантовомеханической теории. Первый шаг в этом направлении был сделан Вейскопфом³. Им было показано, что нарушение монохроматичности связано с переходом энергии возбуждения на внешние степени свободы, причём результаты квантовомеханического рассмотрения этого эффекта в случае, когда относительно движение сталкивающихся частиц квазиклассично, полностью эквивалентны соотношениям (2) и (3) для классического осциллятора.

В дальнейшем этот вопрос неоднократно рассматривался с различных точек зрения^{12, 30, 37, 48}.

Общим для всех этих работ является предположение о квазиклассичности относительного движения атома и возмущающей частицы. Во всех случаях это предположение позволяет свести вычисление $I(\omega)d\omega$ к фурье-анализу колебаний эквивалентного осциллятора.

Значительные трудности возникают, когда квазиклассическое приближение неприменимо. Это имеет место при взаимодействии с лёгкими частицами, особенно с электронами. В настоящее время этот вопрос ещё не получил удовлетворительного разрешения, хотя удаётся наметить схему решения, позволяющую надеяться на успех.

Точно так же нерешённым остаётся ещё ряд проблем, связанных с поведением атома в неоднородном, меняющемся во времени поле. Однако и здесь в последнее время наметился некоторый прогресс^{32-34, 26, 46, 20}.

I. УДАРНАЯ ТЕОРИЯ

В основе ударной теории (в той форме, в какой она была сформулирована Лорентцем и затем Ленцем и Вейскопфом⁴) лежит допущение, что решающим фактором уширения линии является нарушение когерентности колебаний атомного осциллятора при столкновении.

Лорентц не уточнял механизма столкновения. Предполагалось просто, что вследствие столкновений колебание осциллятора $e^{i\omega_0 t}$ разбивается на ряд независимых цугов со средней длительностью τ . Представление такой совокупности цугов интегралом Фурье даёт симметричное относительно ω_0 распределение интенсивности в линии

$$I(\omega)d\omega = \frac{d\omega}{\pi\tau\{(\omega - \omega_0)^2 + (1/\tau)^2\}} \quad (4)$$

с шириной $\gamma = 2/\tau$. $1/\tau$ есть число столкновений в 1 сек., равное $Nv\sigma$, где v — скорость относительного движения сталкивающихся частиц, σ — эффективный поперечник столкновения. Величины σ теория Лорентца не давала. Естественно, возникал вопрос: как подойти к оценке σ ?

Очевидно, что нет никаких оснований приравнять σ газокинетическому значению, поскольку, согласно основному допущению ударной теории, столкновением следует считать встречу, при которой нарушается когерентность колебаний атомного осциллятора. Точно так же нельзя приравнять σ поперечнику тушения резонансной флуоресценции, поскольку эксперимент показывает, что этот процесс не является решающим: так, добавление He и N_2 к Na в одинаковой степени уширяет линии, в то время как

эффективность тушения резонансной флуоресценции у них резко отлична.

Ленц и Вейскопф решают этот вопрос следующим образом:

При пролёте возмущающей частицы частота атомного осциллятора смещается, вследствие чего фаза осциллятора приобретает дополнительное приращение. Если этот дополнительный сдвиг фазы η достаточно велик, т. е. превосходит некоторое значение η_0 , то когерентность колебаний нарушается. Таким образом, столкновениями надо считать пролёты с $\eta \geq \eta_0$.

Положив сдвиг частоты $\chi = \frac{C_n}{R^n}$, подсчитаем η для пролёта на прицельном расстоянии ρ

$$\eta(\rho) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{C_n dt}{\{\rho^2 + v^2 t^2\}^{n/2}} = \alpha_n \frac{C_n}{v \rho^{n-1}}, \quad (5)$$

где

$$\alpha_n = \sqrt{\pi} \frac{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}{\Gamma(n/2)}. \quad (6)$$

Согласно Вейскопфу надо положить $\eta_0 = 1$. Это даёт возможность определить наибольшее значение ρ , при котором пролёты ещё эффективны (так называемый радиус Вейскопфа ρ_0).

$$\rho_0 = \left(\frac{\alpha_n C_n}{v} \right)^{1/(n-1)}. \quad (7)$$

Положив $\sigma = \pi \rho_0^2$, получим для ширины линии выражение

$$\gamma = 2\pi N v \left(\frac{\alpha_n C_n}{v} \right)^{\frac{2}{n-1}}. \quad (8)$$

Для случаев $n=2, 3, 4, 5$ и 6 , которые могут представить интерес, α_n равно $\pi, 2, \pi/2, 4/3$ и $3\pi/8$ соответственно*).

Изложенная выше концепция страдает тем недостатком, что из рассмотрения совершенно выпадают пролёты вне ρ_0 . Кроме того, в силу произвольности выбора предельного значения η_0 (почему, например, единица, а не π или $\pi/2$?) соотношение (8) не может дать больше, чем порядок величины γ .

*) Необходимо подчеркнуть, что указанное определение σ не является единственно возможным; с другим подходом к этой же задаче мы познакомимся ниже, в § 4 раздела IV.

Крайне простое и изящное решение вопроса об ударном распределении интенсивности, свободное от этих недостатков, можно получить при помощи корреляционной теории^{30, 12}. (Ещё раньше аналогичное рассмотрение было проведено в¹³.)

Запишем колебание атомного осциллятора в виде:

$$f(t) = e^{i\omega_0 t + i\eta(t)}, \quad (9)$$

где $\eta(t)$ — суммарный сдвиг фазы, обусловленный возмущением за время, предшествующее t .

Используя известную связь между спектральной плотностью процесса и его функцией корреляции*), получим:

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(\omega_0 - \omega)s] \varphi(s) ds, \quad (10)$$

где

$$\varphi(s) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{i[\eta(t) - \eta(t+s)]\} dt. \quad (11)$$

Обозначим $\eta(t+s) - \eta(t)$, т. е. суммарный сдвиг фазы за интервал времени $t, t+s$, через $\eta(t, s)$. Теперь подынтегральное выражение (в 11) можно записать в виде $e^{-i\eta(t, s)}$.

Образует разность

$$e^{-i\eta(t, s+ds)} - e^{-i\eta(t, s)} = e^{-i\eta(t, s)} \{e^{-i\eta'} - 1\}.$$

Здесь η' — дополнительный сдвиг фазы за время ds . Усреднив это выражение по времени, в согласии с (11) получим:

$$\varphi(s+ds) - \varphi(s) = d\varphi(s) = \overline{e^{-i\eta(t, s)} \{e^{-i\eta'} - 1\}}. \quad (12)$$

При усреднении в (12) приходится воспользоваться допущениями ударной теории. Если фаза при столкновении меняется

*) Функцией корреляции процесса $f(t)$ называется функция

$$\varphi(s) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) f^*(t+s) dt,$$

причём компонента Фурье от $\varphi(s)$ определяет спектральную плотность процесса:

$$\varphi_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega s} \varphi(s) ds = I(\omega).$$

Сравним, например,²¹

мгновенно, то η' не зависит от значения фазы в момент $t + s$, и усреднение обоих сомножителей можно проводить раздельно. По определению $\overline{e^{-i\eta(t, s)}} = \varphi(s)$. При вычислении второго сомножителя усреднение по времени заменим усреднением по всем возможным пролётам. Число пролётов через кольцевой элемент $2\pi r dr$ за время ds будет равно $2\pi r dr \cdot Nv \cdot ds$. Поэтому

$$\overline{\{e^{-i\eta'} - 1\}} = Nv ds \int_0^{\infty} \{e^{-i\eta(\rho)} - 1\} 2\pi r dr = -Nv ds \{\sigma_r + i\sigma_i\},$$

где

$$\sigma_r = 2\pi \int_0^{\infty} \{1 - \cos \eta(\rho)\} \rho d\rho, \quad (13)$$

$$\sigma_i = 2\pi \int_0^{\infty} \sin \eta(\rho) \cdot \rho d\rho. \quad (14)$$

Теперь легко получить:

$$\varphi(s) = \exp\{-Nv(\sigma_r + i\sigma_i)s\}, \quad (15)$$

после чего из (10) непосредственно следует

$$I(\omega) d\omega = \frac{Nv\sigma_r/\pi}{(\omega - \omega_0 - Nv\sigma_i)^2 + (Nv\sigma_2)^2} d\omega. \quad (16)$$

Это выражение аналогично (4), но теперь $\gamma = 2Nv\sigma_r$, и максимум линии сдвинут от ω_0 на величину $\Delta = Nv\sigma_i$.

Оценим вклад дальних и ближних пролётов в σ_r и σ_i . На рис. 1 приводится примерный вид подинтегральных выражений в (13) и (14) для случая $n = 4$.

Для $0 \leq \rho \leq \rho_0$ $\eta(\rho) \geq 1$, следовательно, $\cos \eta(\rho)$ и $\sin \eta(\rho)$ быстро осциллируют, в соответствии с чем

$$\int_0^{\rho_0} \{1 - \cos \eta(\rho)\} 2\pi \rho \cdot d\rho \approx \pi \rho_0^2, \quad (17)$$

$$\int_0^{\rho_0} \sin \eta(\rho) \cdot 2\pi \rho d\rho \approx 0,$$

т. е. в полном соответствии с теорией Вейскопфа пролёты внутри ρ_0 дают уширение линии $\approx 2\pi \rho_0^2 Nv$ и не дают сдвига. Наоборот, пролёты вне ρ_0 ($\eta(\rho) < 1$) практически несущественны для уширения, так как

$$\int_{\rho_0}^{\infty} \{1 - \cos \eta(\rho)\} 2\pi \rho \cdot d\rho \ll \pi \rho_0^2,$$

но дают основной вклад в σ_i . Легко выяснить физический смысл сдвига линии. Допустим, что мы имеем дело с пролётами, при

которых $\eta \ll 1$. В этом случае (14) даёт

$$\sigma_i = 2\pi \int_0^{\infty} \eta(\rho) \cdot \rho \, d\rho = \bar{\eta},$$

где $\bar{\eta}$ — средний сдвиг фазы, создаваемый возмущением в единицу времени. Таким образом, дополнительное приращение фазы со средней скоростью $\bar{\eta}$ эквивалентно изменению частоты осциллятора на величину $\bar{\eta}$. Этот результат можно получить непосредственно из (9), если $\eta(t)$ приближённо заменить на $\bar{\eta} \cdot t$. (Аналогичным образом подсчёт Δ проводился в работе ¹¹). Из (14) видно, что σ_i меняет знак при изменении знака η . Если столкновения разных типов, сопровождающиеся сдвигом фазы $\eta > 0$ и $\eta < 0$, равновероятны, то суммарный сдвиг линии равен нулю.

Отметим ещё, что при больших значениях $\eta(\rho)$, вследствие сильной осцилляции множителя $\{1 - \cos \eta(\rho)\}$, σ_i мало чувствительно к изменению вида функции $\eta(\rho)$. Другими словами, знание точной зависимости $\eta(\rho)$ в этой области не существенно.

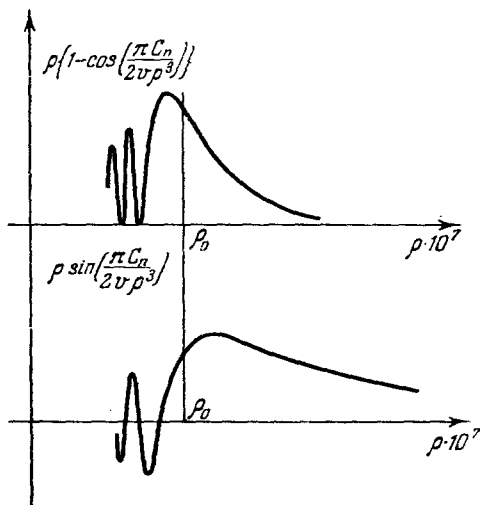


Рис. 1.

Приведём значения ширины γ и сдвига максимума линии Δ для ряда конкретных случаев:

$$\left. \begin{aligned} n=2 \quad \gamma_2 &= 2\pi^3 N C_2^2 / v \quad *), \\ n=3 \quad \gamma_3 &= 2\pi^2 C_3 N, \\ n=4 \quad \gamma_4 &= 11,4 C_4^{2/3} v^{1/3} N; \quad \Delta_4 = 9,8 C_4^{2/3} v^{1/3} N; \quad \gamma/\Delta = 1,16, \\ n=6 \quad \gamma_6 &= 8,16 C_6^{2/3} v^{1/3} N; \quad \Delta_6 = 2,96 C_6^{2/3} v^{1/3} N; \quad \gamma/\Delta = 2,8. \end{aligned} \right\} (18)$$

*) При $n=2$ интеграл (13) расходится. Физического смысла эта расходимость не имеет, так как при больших ρ (порядка среднего расстояния до возмущающей частицы) ударная теория уже неприменима. Поскольку введение конечного радиуса действия сил, позволяющее устранить эту расходимость, вносит элемент неопределённости, в (15) приводятся значения γ_2 , полученное из (8). Вычисление Δ для $n=2$ и 3 не имеет практического интереса.

Полученные значения γ_3 , γ_4 и γ_6 немного больше, чем у Вейскопфа, — соответственно в $\pi/2$, 1,35 и 1,2 раза. Для того чтобы эти значения привести в соответствие с формулой Вейскопфа (8), при определении ρ_0 нужно положить $\eta_0 = 0,64$ (для $n=3,4$) и $\eta_0 = 0,61$ (для $n=6$) вместо единицы. Линейная зависимость γ и Δ от N , а также соотношение между γ и Δ хорошо согласуются с экспериментальными данными^{2, 4, 18-20}.

Полученное для $I(\omega) d\omega$ выражение (16) точно совпадает с формулой Лорентца (4), если в последнюю подставить $\sigma = \sigma_r + i\sigma_i$. Таким образом, эффективный поперечник столкновения оказывается комплексным (σ_r и σ_i , конечно, действительны). Ниже в разделе V будет установлена связь между классической теорией, развиваемой в этом разделе, и общей теорией столкновений. В частности, будет выяснена связь между σ_r и σ_i и эффективным поперечником рассеяния.

II. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

К проблеме влияния давления можно подойти и с другой точки зрения. Излучающий атом находится во внешнем поле. Характер этого поля зависит от типа частиц, окружающих атом, их плотности и скоростей движения. Наличие поля приводит к смещению термов и, следовательно, к сдвигу частоты ω_p атомного осциллятора. Если внешнее поле квазистатично, т. е. меняется достаточно медленно (время существенного изменения поля, или, другими словами, изменения расположения окружающих частиц велико по сравнению с $1/\omega_0$), то можно положить, что $I(\omega) d\omega$ просто пропорционально статистическому весу конфигурации возмущающих частиц, при которой ω_p заключена в интервале ω , $\omega + d\omega$. Рассмотрим прежде всего влияние ближайшей частицы². Вероятность того, что ближайшая частица находится на расстоянии R , $R + dR$ от атома $W(R) dR$, равна $4\pi R^2 N dR e^{-4\pi R^2 N/3}$.

Если ввести обозначения $\omega - \omega_0 = \frac{C_n}{R^n}$ и $\Delta\omega = C_n/\bar{R}^n$, где $\bar{R} = (3/4\pi N)^{1/3}$ — среднее при данной плотности значение R , то легко получить

$$I(\omega) d\omega = \frac{4\pi N C_n^{3/n}}{n(\omega - \omega_0)^{3/n+1}} e^{-\left(\frac{\Delta\omega}{\omega - \omega_0}\right)^{3/n}} d\omega. \quad (19)$$

Очевидно, что ближайшая частица производит наибольшие сдвиги, и следовательно, (19) справедливо для крыльев линии $R \ll R$ и $(\omega - \omega_0) \gg \Delta\omega$. Поэтому для крыльев линии можно также пользоваться выражением

$$I(\omega) d\omega = \frac{4\pi N C_n^{3/n}}{n(\omega - \omega_0)^{3/n+1}} d\omega. \quad (20)$$

Внутренние части линии создаются совместным действием многих частиц. При вычислении $I(\omega)d\omega$ необходимо прежде всего выяснить, каким образом происходит наложение возмущений. Влияние электрических полей (линейный и квадратичный штарк-эффекты, $n=2$ и $n=4$) рассмотрел Хольтцмарк². Затем Маргенау⁵ решил аналогичную задачу для ван-дер-ваальсовского взаимодействия $n=6$, а также для случаев $n=3$ и $n=5$. В последних двух случаях предполагалась аддитивность взаимодействия и равновероятность положительных и отрицательных сдвигов частоты осциллятора. Мы не останавливаемся на изложении этих работ, так как все эти расчёты не имеют практического интереса. Как будет показано в следующем разделе, при малых давлениях статистическая теория определяет распределение интенсивности в крыле линии, причём последнее создаётся ближайшей частицей, что позволяет пользоваться простым выражением (20). Это положение сохраняется до тех пор, пока N достаточно мало, а именно, $N \ll 1/\rho_0^3$. Начиная с $N \approx 1/\rho_0^3$, и при $N > 1/\rho_0^3$ среднее расстояние между частицами становится порядка размеров атома. В этих условиях положенные в основу расчётов предположения (простой закон взаимодействия $1/R^n$, однородность внешнего поля и т. д. см. подробнее в разделе IV) перестают выполняться:

III. СООТНОШЕНИЕ И ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ УДАРНОЙ И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИЙ. РОЛЬ ДОППЛЕР-ЭФФЕКТА В УШИРЕНИИ ЛИНИИ

Вопрос о границах применимости ударной и статистической теории неоднократно обсуждался. Так в работах^{30, 40} были предложены критерии, определяющие переход ударного уширения в статистическое при увеличении N , причём вопрос о применимости той или другой теории решался сразу для всей линии. С другой стороны, Унзольдом в² на основании работ^{7, 31, 32, 33, 34, 11} было показано, что в крыле линии при достаточном удалении от ω_0 распределение интенсивности соответствует статистической теории, причём граница этой области вообще не зависит от N . Отметим, что наблюдались оба эффекта: и наличие статистического крыла, и нарушение линейной зависимости ширины и сдвига от N , характерной для ударной теории при повышении давления^{4, 30}.

Рассуждения Унзольда имеют качественный характер и основываются на крайне упрощенной схеме. Так, сдвиг частоты осциллятора на интервале ρ/v (в течение столкновения) полагается равным C_p/ρ^n , а между двумя столкновениями — нулю. Таким образом, вместо непрерывной частотной модуляции $x(t) = C_n/\{R(t)\}^n$ рассматривается прямоугольная. Это обстоятельство делает рассуждения Унзольда, как это уже отмечалось в работе²⁷, недо-

статочно убедительными*). Ниже мы базируемся на опубликованных позднее работах^{28, 37, 39}, позволяющих дать более общее и строгое решение вопроса.

Вернёмся снова к осциллятору (9). В самом общем случае распределение интенсивности в линии излучения такого осциллятора $I(\omega) d\omega$, согласно (2) и (3), будет определяться компонентой Фурье:

$$f_{\omega} \sim \frac{1}{(2\pi T)^{1/2}} \int_{-T/2}^{T/2} e^{i[\eta(t) - (\omega - \omega_0)t]} dt. \quad (21)$$

Рассмотрим (21) отдельно для больших и малых значений $\Delta\omega = \omega - \omega_0$. Если $\Delta\omega$ велико, подынтегральное выражение в (21) сильно осциллирует всюду, кроме точек t_k , где

$$\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{t_k} = x(t_k) = \Delta\omega.$$

Напомним, что $x(t)$ — сдвиг частоты осциллятора, обусловленный возмущением.) Поэтому основной вклад в (21) дают малые области $\Delta\tau_k$ вокруг этих точек. Вместо (21) можно записать:

$$f_{\omega} \sim \frac{1}{(2\pi T)^{1/2}} \sum_k \int_{\Delta\tau_k} e^{i[\eta(t) - (\omega - \omega_0)(t - t_k) - (\omega - \omega_0)t_k]} dt. \quad (22)$$

Разложим вблизи t_k $\eta(t)$ в ряд

$$\eta(t) = \eta(t_k) + \left(\frac{\partial\eta}{\partial t}\right)_{t_k} (t - t_k) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\eta}{dt^2}\right)_{t_k} (t - t_k)^2 + \dots$$

$$\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{t_k} = \Delta\omega,$$

поэтому в показателе экспоненты в (22) члены $\sim (t - t_k)$ сокращаются, и ряд начинается с члена

$$1/2 \left(\frac{d^2\eta}{dt^2}\right)_{t_k} (t - t_k)^2.$$

При интегрировании существенна область $\Delta\tau_k$, где этот член ≤ 1 . (Дальше начинаются сильные осцилляции.) Отсюда легко получить размеры этой области:

$$\Delta\tau_k \approx \sqrt{2} \left(\frac{d^2\eta}{dt^2}\right)_{t_k}^{-1/2} = \sqrt{2} \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t_k}^{-1/2}. \quad (23)$$

Если в пределах этой области следующий член разложения

$$1/6 \left(\frac{d^3\eta}{dt^3}\right)_{t_k} (t - t_k)^3 \ll 1,$$

*) Это замечание относится также и к работе⁴³.

для чего необходимо, чтобы выполнялось соотношение

$$\left(\frac{d^3\eta}{dt^3}\right)_{t_k} \left(\frac{d^2\eta}{dt^2}\right)_{t_k}^{-3/2} = \left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)_{t_k} \cdot \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t_k}^{-3/2} \ll 1, \quad (24)$$

то ряд можно оборвать на члене $\sim (t - t_k)^2$, и в каждом члене суммы (22) пределы интегрирования распространить от $-\infty$ до $+\infty$ (вне $\Delta\tau_k$ из-за осцилляций интегрирование даёт нуль).

В этом случае легко получить³⁹:

$$\overline{f_\omega f_\omega^*} d\omega = \frac{1}{T} \sum_k \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t_k}^{-1} d\omega. \quad (25)$$

Но $\sum_k \left(\frac{dx}{dt}\right)^{-1} d\omega$ представляет собой время, в течение которого $\omega_0 + x(t) = \omega_p$ заключено в интервале $\omega_1\omega + d\omega$, и (25) даёт статистическое распределение. Рассмотрим соотношение (24) при ма-

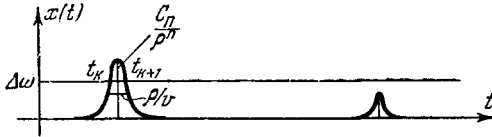


Рис. 2.

лых N , когда можно учитывать влияние одной лишь ближайшей частицы. В этом случае

$$x(t) = \frac{C_n}{\{\rho^2 + v^2(t - t_0)^2\}^{n/2}}.$$

Если опустить из рассмотрения малую окрестность вокруг точки t_0 , то

$$\frac{dx}{dt} \approx \frac{C_n v}{\rho^{(n+1)}}; \quad \frac{d^2x}{dt^2} \approx \frac{C_n v^2}{\rho^{(n+2)}} \quad (26)$$

и соотношение (24) принимает вид:

$$\frac{C_n}{v\rho^{(n-1)}} \gg 1. \quad (27)$$

Но согласно рис. 2, на котором приводится график $x(t)$, точки t_k дают лишь те пролёты, для которых $\frac{C_n}{\rho^n} \geq \Delta\omega$, или, другими словами, нас интересуют столкновения с $\rho \leq \rho_{\Delta\omega} = \left(\frac{C_n}{\Delta\omega}\right)^{\frac{1}{n}}$. Учитывая это, (27) можно переписать в другом виде:

$$\Delta\omega \gg \frac{v^{n/(n-1)}}{C_n^{1/(n-1)}} = \Omega. \quad (28)$$

Этот же результат можно получить и несколько иным путём²⁸. Если в разложении $\eta(t)$ сохранить также член $\sim (t - t_k)^3$, то для $I(\omega) d\omega$ можно получить выражение

$$I(\omega) d\omega = \frac{4\pi N C_n^{3/n}}{n(\omega - \omega_0)^{1+3/n}} \left\{ 1 - \frac{n}{36} \cdot \left(\frac{2n+1}{2n} \right) \left(\frac{n^2-1}{n^2} \right) \frac{v^2}{(\omega - \omega_0)^{2-2/n} C_n^{2/n}} \right\}, \quad (29)$$

которое для $\Delta\omega \gg \Omega$ переходит в статистическое распределение интенсивности в крыле линии (20). Соотношение (28) устанавливает, что область применимости статистической теории является крыло линии.

Наоборот, для центра линии, где $\Delta\omega \ll \Omega$, справедливо ударное приближение. Действительно, в (21) изменение фазы $\eta(t)$ при столкновении можно считать мгновенным, если $1/\Delta\omega$ много больше длительности столкновения:

$$1/\Delta\omega \gg \rho/v.$$

Но, согласно ударной теории, основную роль в уширении линии играют столкновения с $\rho \leq \rho_0 \approx \left(\frac{C_n}{v} \right)^{\frac{1}{n-1}}$. Подставляя ρ_0 , получим $\Delta\omega \ll \frac{v^{\eta/(n-1)}}{C_n^{1/(n-1)}}$ — соотношение, обратное (28).

Соотношения (27) и (28) приобретают простой физический смысл, если подойти к ним с точки зрения общих спектральных закономерностей при частотной модуляции. Рассмотрим два примера:

1) $x = a \cos \mu t$, $\eta(t) = \frac{a}{\mu} \sin \mu t$. Характер спектра осциллятора $f(t) = e^{i[\omega_0 t + \eta(t)]}$ существенно зависит от величины индекса модуляции a/μ . В общем случае спектр содержит целый ряд компонент с частотами, кратными μ . Лишь в предельном случае $a/\mu \gg 1$ $I(\omega) d\omega$ совпадает со статистическим распределением и ширина спектра совпадает с шириной полосы качания $2a$ ²⁹.

2) $x = a_n$ в течение интервала $t_n < t < t_{n+1}$; a_n и $\tau_n = t_{n+1} - t_n$ — случайные независимые переменные. Для цуга $n I_n(\omega) d\omega$ — полоса с шириной $2/\tau_n$, симметричная относительно $\omega_0 + a_n$. Легко видеть, что этот цуг даёт вклад в интенсивность в малом частотном интервале вокруг $\omega_0 + a_n$, как того требует статистическая теория, только если $1/\tau_n \ll a_n$. Здесь роль индекса модуляции играет $a_n \tau_n$.

Таким образом, основную роль играет не сама «скорость модуляции» (в первом случае μ , во втором $1/\tau_n$), а отношение некоторого параметра, характеризующего глубину модуляции, к этой скорости.

В нашей задаче в качестве этого параметра естественно выбрать максимальное смещение частоты C_n/ρ^n при столкновении, а за скорость модуляции v/ρ — величину, обратную длительности столкновения.

При этом (27) является полным аналогом соотношений $a/\mu \gg 1$ и $a_n \tau_n \gg 1$, определяющих границу применимости статистической теории; эта аналогия отмечалась и ранее⁴⁴. По существу эта же аналогия неявно положена в основу рассуждений Унзольда².

Вернёмся снова к соотношению (27). Согласно (5) $C_n/v\rho^{(n-1)}$ с точностью до множителя порядка единицы представляет собой полный сдвиг фазы при столкновении. Следовательно, основную роль в образовании статистического крыла играет излучение в течение сильных столкновений, т. е. при пролётах внутри радиуса Вейскопфа ρ_0 . Это позволяет утверждать, что результаты, полученные выше в предположении влияния одной лишь ближайшей частицы, справедливы до тех пор, пока среднее расстояние до возмущающей частицы $\bar{R} = \left(\frac{3}{4\pi N}\right)^{1/3}$ много больше ρ_0 , или

$$\rho_0 N^{1/3} \ll 1. \quad (30)$$

Выясним теперь, при каких условиях большая часть интегральной интенсивности линии попадает в ударную область. Соотношение (28) позволяет ответить и на этот вопрос. Легко видеть, что для этого необходимо, чтобы Ω значительно превышало ударную ширину γ :

$$\gamma \approx 2\pi\rho_0^2 N v \ll \Omega = \frac{v^{n/(n-1)}}{C_n^{1/(n-1)}}.$$

Но, поскольку $\rho_0 \approx (C_n/v)^{1/(n-1)}$, последнее соотношение эквивалентно (30).

Таким образом, при малых давлениях до тех пор, пока выполняется (30), ударное уширение играет решающую роль — на долю статистического крыла приходится относительно ничтожная часть общей интенсивности.

Соотношение (30) с точностью до несущественных числовых множителей совпадает с критериями применимости ударной теории С. Л. Мандельштама и Н. Н. Соболева⁴⁰ и Фоли³⁰. Интегральный характер этих критериев очевиден. Действительно, (30) означает не что иное, как возможность пренебречь интенсивностью, заключённой в статистическом крыле, по сравнению с суммарной интенсивностью линии. При спектральном подходе, т. е. при выяснении роли ударного и статистического механизмов уширения отдельно для каждого частотного интервала, необходимо пользоваться более общим соотношением (28)*).

*) Может оказаться, что область $\Delta\omega \ll \Omega$ целиком перекрывается доплеровским уширением. В этом случае, несмотря на выполнение соотношения (30), наблюдению доступно только статистическое крыло.

При повышении давления, начиная с $N \approx 1/\rho_0^3$, неравенство (30) нарушается. Это означает, что длительность столкновения ρ_0/v становится больше времени свободного пробега $1/\pi\rho_0^2 Nv$. Предположения, положенные в основу ударной теории, очевидно, теряют силу. Применима ли при этом статистическая теория, остаётся неясным. Ответ на этот вопрос могло бы дать условие (24), но теперь нельзя пользоваться оценками (26), а вычисление $\frac{dx}{dt}$ и $\frac{d^2x}{dt^2}$ в общем случае совокупного действия многих частиц далеко не тривиально. Мы не будем подробнее останавливаться на этом вопросе, так как при столь больших плотностях основную роль играет взаимодействие частиц на близких расстояниях ($R < \rho_0$), о котором мы имеем лишь самые ориентировочные представления.

Перейдём теперь к доплеровскому уширению. Обычно этот эффект трактуется чисто статистически¹. Частота осциллятора, составляющая скорости которого в направлении луча зрения равна v , в соответствии с принципом Доплера смещена на величину $\omega_0 v/c$. Исходя из максвелловского распределения скоростей

$$W(v) dv = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-(v/v_0)^2} \frac{dv}{v_0} \quad (31)$$

и положив $I(\omega) d\omega = W(v) dv$; $\Delta\omega = \omega - \omega_0 = \omega_0 v/c$ и $d\omega = \omega_0/c dv$, легко получить:

$$I(\omega) d\omega = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_D}\right)^2} \cdot \frac{d\omega}{\Delta\omega_D}, \quad (32)$$

где $v_0 = \sqrt{2v^2}$ и $\Delta\omega_D = \omega_0 \frac{v_0}{c}$ — доплеровская ширина линии.

При выводе (32) предполагается, что в спектре осциллятора, движущегося с лучевой скоростью v , содержится только одна частота $\omega_0(1 + v/c)$. Это действительно и имеет место, если v не меняется во времени. Если же $v = v(t)$, то $I(\omega) d\omega$ может сильно отличаться от (32). В данном случае мы имеем дело с прямоугольной частотной модуляцией (скорость атома постоянна между столкновениями и скачком меняется в момент столкновения). Аналогичный пример уже был рассмотрен выше. Там было выяснено условие применимости статистической концепции, которое в данном случае принимает вид $\frac{\omega_0}{c} v_n \tau_n \gg 1$. Подставляя для v_n и τ_n средние значения \bar{v} и τ_0 (время свободного пробега), получим

$$\frac{\omega_0}{c} \bar{v} \gg 1/\tau_0 \quad \text{или} \quad L \gg \lambda, \quad (33)$$

где $L = \bar{v}\tau_0$ — длина свободного пробега, $\lambda = 2\pi c/\omega_0$ — длина световой волны. В соответствии с (33) особенно больших отклонений от (32) следует ожидать при $L \gg \lambda$. Но в этом случае $1/\tau_0 \gg \Delta\omega_D$, и основную роль в уширении линии начинают играть столкновения. Необходимо отметить, что вообще нет никаких оснований разделять эффекты взаимодействия и доплер-эффект. Действительно, нарушение когерентности при столкновении может быть вызвано как сдвигом фазы, так и изменением скорости атома. Будем учитывать поэтому оба эффекта одновременно, для чего положим

$$f(t) = e^{i\omega_0 t + i \frac{\omega_0}{c} \int v(t) dt + i \int x(t) dt} \quad (34)$$

Спектр осциллятора (34) легко получить в приближении ударной теории. Столкновение сопровождается изменением скорости атома и сдвигом фазы. Между двумя столкновениями $v = \text{const}$ и $\int x(t) dt = \text{const}$. Можно показать, что в этом случае $I(\omega) d\omega$ будет определяться следующим выражением:

$$I(\omega) d\omega = \frac{\gamma}{2\pi^{3/2} v_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-v^2/v_0^2} dv}{(\omega - \omega_0 - \Delta - \omega_0 v/c)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (35)$$

Подробный анализ распределения такого типа можно найти в ^{53, 54}. Если ударная ширина $\gamma \ll \Delta\omega_D$, то в центре линии $(\omega - \omega_0 - \Delta) \ll \Delta\omega_D$ и (35) совпадает с (32). В крыльях линии $(\omega - \omega_0 - \Delta) \gg \Delta\omega_D$ доплеровское распределение сменяется дисперсионным крылом $\gamma/2\pi(\omega - \omega_0)^2$. Если, наоборот, $\gamma \gg \Delta\omega_D$, то (35) переходит в ударное распределение интенсивности (16). Как правило, оптический поперечник $\pi\rho_0^2$ больше газокинетического, поэтому $\gamma \gg 2/\tau_0$ и соотношение $\Delta\omega_D \gg \gamma$ эквивалентно (33).

При $L \ll \lambda$ соотношение (32) становится неприменимым, но в этом случае $\Delta\omega_D \ll \gamma$ и доплеровское уширение вообще перестаёт играть существенную роль*).

Мыслимы, однако, случаи, когда доплеровское уширение и при $L \ll \lambda$ не маскируется эффектами взаимодействия, и выделение доплер-эффекта вполне оправдано**).

*) Следует подчеркнуть, что (35) получено в приближении ударной теории. Если $\Delta\omega_D \approx \Omega$ или даже больше Ω , то к доплеровскому ядру линии непосредственно примыкает статистическое крыло.

***) Имеется ряд указаний на то, что для полносимметричных колебаний бездипольных молекул (например, C_6H_6) эффективный поперечник ударного уширения значительно меньше газокинетического ^{45, 56}. Кроме того, взаимодействие не сказывается на форме линии релеевского рассеяния в газе, так как последнее определяется вынужденными, а не собственными колебаниями осциллятора ^{42, 55}.

Поэтому наряду с вышеизложенным общим рассмотрением представляется интересным проследить зависимость доплеровского уширения от давления отдельно от эффектов взаимодействия.

Рассмотрим снова осциллятор (34), опустив в показателе экспоненты последний член, учитывающий взаимодействие.

При $L \gg \lambda$ дополнительное приращение фазы за время между двумя столкновениями, обусловленное доплер-эффектом, имеет порядок величины $\omega_0 \bar{v} / c \tau_0 \gg 1$. В данном случае доплеровское смещение частоты приводит к нарушению когерентности аналогично тому, как и сдвиг фазы вследствие взаимодействия. Поэтому и вычисление $I(\omega) d\omega$ легко провести аналогично тому, как это делается в ударной теории¹.

$$I(\omega) d\omega \sim \sum_n \left| \int_0^{\tau_n} e^{i \left[(\omega_0 - \omega) + \frac{\omega_0}{c} v_n \right] t} dt \right|^2 d\omega. \quad (36)$$

Усреднив (36) после выполнения интегрирования по всем возможным значениям τ_n и v_n , легко получить для $I(\omega) d\omega$ выражение, полностью аналогичное (35), с той только разницей, что $\Delta = 0$ и $\gamma = 2/\tau_0$ *).

Этот результат показывает, что истинное распределение интенсивности отличается от (32) наличием дисперсионного крыла $1/\pi \tau_0 (\omega - \omega_0)^2$, причём на долю этого крыла приходится лишь малая часть общей интенсивности. С увеличением давления относительный вес дисперсионного крыла возрастает, так как $1/\tau_0 \sim N$, но только до тех пор, пока L всё ещё больше λ . В другом предельном случае $L \ll \lambda$ $\omega_0 \frac{\bar{v}}{c} \tau_0 \ll 1$. Положительные и отрицательные значения v равновероятны, поэтому дополнительный доплеровский сдвиг фазы, равный по порядку величины $\omega_0 \frac{\bar{v}}{c} \tau_0$, остаётся всё время малой величиной, много меньшей единицы. Очевидно, что этот малый дополнительный сдвиг фазы не может привести к нарушению когерентности.

Малость фазы $\frac{\omega_0}{c} \int v(t) dt = \beta(t)$ позволяет очень просто решить вопрос о виде $I(\omega) d\omega$. При $\beta(t) \ll 1$

$$f(t) = \sin \{ \omega_0 t + \beta(t) \} \approx \sin \omega_0 t + \beta(t) \cos \omega_0 t \quad (37)$$

и $I(\omega) d\omega$ распадается на две части: полосу, распределение интенсивности в которой определяется видом $\beta(t)$, и не уширенную

*) Функция распределения по τ имеет вид $1/\tau_0 e^{-\tau/\tau_0} d\tau$. При усреднении по v используем $W(v) dv$ из (31).

линию (подразумевается, конечно, отсутствие именно доплеровского уширения). Интенсивности, заключённые в обеих частях, относятся как $\bar{\beta}^2:1 = \left(\omega_0 \frac{\bar{v}}{c} \tau_0\right)^2 = \left(2\pi \frac{L}{\lambda}\right)^2$. Таким образом, при $L \ll \lambda$ доплер-эффект обуславливает лишь малоинтенсивное крыло с интенсивностью $\sim 1/N^2$ *). При больших давлениях, когда длительность столкновения становится порядка τ_0 , необходимо учитывать излучение в течение столкновения. В этом случае импульс отдачи фотона распределяется между обеими взаимодействующими частицами, что несколько меняет постановку задачи (применительно к релеевскому рассеянию, этот вопрос был рассмотрен в 42).

IV. АНАЛИЗ ЗАКОНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

1. Временная зависимость возмущения

Выше предполагалось, что возмущение меняется адиабатически, т. е. настолько медленно, что столкновение не индуцирует переходов между различными стационарными состояниями атома. Это предположение существенно с двух точек зрения. Во-первых, оно позволило считать, что возмущение проявляется только в изменении фазы осциллятора, не влияя на его амплитуду. Во-вторых, отсутствие переходов в пределах одного уровня между различными M_J -состояниями позволяет рассматривать уширение отдельных π - и σ -компонент линии независимо друг от друга.

Условие адиабатичности легко сформулировать: необходимо, чтобы длительность столкновения ρ/v была достаточно велика — настолько, чтобы $\hbar v/\rho$ было значительно меньше разности энергий ΔE двух стационарных состояний. Поскольку частоты атомного спектра имеют порядок величины 10^{15} сек^{-1} , это условие, как правило, выполняется **). Это подтверждается, в частности, тем фактом, что поперечник тушения резонансной флуоресценции много меньше $\pi\rho_0^2$. Переходы в пределах одного уровня требуют

*) Аналогичные результаты были получены Дике 41, рассмотревшим этот же вопрос на основе следующей модели: система осцилляторов совершает возвратно-поступательное движение в одномерном ящике длины L со скоростями, распределёнными по (31). В случае же осциллятора, движение которого описывается диффузионным уравнением, Дике получил для $I(\omega) d\omega$ дисперсионное распределение с шириной $4\pi D/\lambda^2$, где D — коэффициент самодиффузии. Поскольку этот результат приводится без вывода, причина расхождения остаётся неясной. Отметим только, что наличие неуширенного пика не зависит от конкретного вида $\beta(t)$ и связано лишь с очевидным фактом малости фазы $\frac{\omega_0}{c} \int v(t) dt$ при $L \ll \lambda$.

***) Количественное рассмотрение этого вопроса содержится в 30.

особого рассмотрения. Напомним вначале постановку задачи. При вычислении энергии расщепления терма обычно пользуются системой координат с осью OZ , направленной на возмущающую частицу. В этом случае в силу аксиальной симметрии возмущения (предполагается взаимодействие со сферически симметричной частицей — зарядом или атомом в 1S_0 -состоянии) энергия взаимодействия не зависит от координат x и y атомного электрона. В матрице координаты z отличны от нуля только элементы для переходов без изменения M_J , а поэтому состояния с различными M_J ведут себя при применении теории возмущения независимо друг от друга. Но эта система координат не остаётся неподвижной в пространстве. В течение столкновения ось OZ , следуя за возмущающей частицей, поворачивается на угол порядка 2π . Если переходы между различными M_J -состояниями отсутствуют, то вектор полного момента J адиабатически следует за осью OZ и атом перориентируется в пространстве. Если, наоборот, такие переходы возможны, то ориентация вектора J в пространстве сохраняется.

В течение столкновения расщепление уровня по M_J имеет порядок величины $\hbar C_n/\rho^n$, и условие адиабатичности требует, чтобы выполнялось соотношение $C_n/\rho^n \gg v/\rho$ или

$$\rho \ll \left(\frac{C_n}{v} \right)^{1/(n-1)} \approx \rho_0. \quad (38) *$$

Таким образом, близкие столкновения (пролёты внутри радиуса Вейскопфа) протекают адиабатически. Поэтому статистическое крыло линии, создаваемое излучением в течение столкновений с $\rho \ll \rho_0$, можно построить наложением отдельных компонент с учётом их относительных интенсивностей. Легко видеть, что результирующее распределение интенсивности в этом крыле будет определяться выражением (20), если положить

$$C_n^{3/n} = \sum_k I_{ok} C_{nk}^{3/n} / \sum_k I_{ok}, \quad (39)$$

где I_{ok} — относительные интенсивности компонент.

В области ударного уширения вследствие нарушения адиабатичности выделение отдельных компонент уже не имеет смысла. В первом приближении можно пользоваться общим для всей линии средним значением $\overline{C_n}$ (это предлагается, например, в ²). Однако при этом возникает ряд трудностей. Если все M_J -подуровни сме-

*) Этот результат можно получить и несколькими иным путём.

Вращение системы координат с угловой скоростью ϵ эквивалентно, как известно ⁵⁷, наложению внешнего магнитного поля $H = 2m\epsilon e/\epsilon$, в данном случае переменного, так как ϵ зависит от времени. Это поле содержит частоты порядка v/ρ . Очевидно, что переходы возможны, если $v/\rho \gg C_n/\rho^n$, и невозможны, если $v/\rho \ll C_n/\rho^n$ в полном соответствии с (38).

щаются в одну сторону, то \bar{C}_n можно определить по среднему сдвигу или просто положить

$$\bar{C}_n = \sum_k C_{nk} I_{ok} / \sum_k I_{ok}.$$

Если же расщепление уровня симметрично, как, например, при линейном штарк-эффекте, то средний сдвиг равен нулю. Значит ли это, что ударное уширение вообще отсутствует? Очевидно, что нет.

При «адиабатическом столкновении» атом переориентируется в пространстве на угол 2π . Связанный с этим поворотом сдвиг фазы независимо от сдвига фазы $\eta(\rho)$, вызванного изменением частоты, приводит к нарушению когерентности².

Учитывая (38), в качестве \bar{C}_n можно взять среднее по абсолютной величине значение C_n . Необходимо помнить при этом, что такая оценка может дать не больше чем порядок величины. Правильнее было бы всё вычисление вести в системе координат, неподвижной в пространстве. В этом случае энергия взаимодействия будет зависеть от всех трёх координат атомного электрона x , y и z , что делает необходимым учёт вырождения по M_J и решение секулярного уравнения.

На основании ряда результатов, полученных в работах³⁴ и^{26*}, в обзоре², в полном согласии с вышеизложенным, утверждается, что различия между точными расчётами и элементарным рассмотрением (введение среднего значения \bar{C}_n) невелики в случае взаимодействий $\sim R^{-4}$ и R^{-6} и достигают наибольшего значения для возмущений $\sim R^{-2}$ и R^{-3} .

Например, учёт переходов между различными M_J -состояниями в случае уширения вследствие собственного давления ($\sim R^{-3}$) уменьшает ударную ширину γ примерно в 2 раза.

2. Взаимодействие с заряженными частицами

Заряд Q , находящийся на расстоянии R от центра атома, создаёт в центре атома электрическое поле с напряжённостью $\mathcal{E} = Q/R^2$. Обычно принимается^{1,2}, что на протяжении атома поле существенно не меняется, сохраняя то же значение, что и в его центре.

Поведение атома в однородном электрическом поле хорошо изучено — наличие поля приводит к расщеплению или смещению линии, для водорода пропорциональному \mathcal{E} (линейный эффект

* Эта, повидимому, очень содержательная работа (если судить по многочисленным ссылкам в²), к сожалению, не была опубликована в доступной нам периодической печати.

Штарка), а в общем случае $\sim \mathcal{E}^2$ (квадратичный эффект Штарка)*).

В первом случае сдвиг частоты $\chi \sim R^{-2}$, во втором $\sim R^{-4}$. Соотношение (28) предыдущего раздела позволяет выяснить характер уширения, создаваемого ионами и электронами. Этот вопрос подробно рассмотрен в ² применительно к типичным условиям, существующим в звёздных атмосферах.

В случае линейного штарк-эффекта при температуре в несколько тысяч градусов (когда концентрации заряженных частиц достаточно велики) вне доплеровской ширины электроны создают ударное, а ионы, часто, статистическое уширение, причём оценки показывают, что в этих условиях $\gamma \ll \Delta\omega_D$, и поэтому влиянием электронов вообще можно пренебречь**).

При квадратичном штарк-эффекте, наоборот, основную роль играет ударное уширение, создаваемое электронами. Взаимодействие с ионами несколько увеличивает ударную ширину — примерно на 30%, так как, согласно (17), $\gamma_4 \sim v^{1/2}$. Для линий с большими значениями константы взаимодействия C_4 (как правило, для линий металлов C_4 имеет порядок величины $10^{-15} - 10^{-12}$ см⁴/сек) возможно появление статистического крыла, создаваемого ионами. Например, для уширения линии Mg 5528 Å ($3^1P_1 - 4^1D_2$) ионами H⁺ $C_4 = 5 \cdot 10^{-13}$ см⁴/сек при $T = 5000^\circ$ K, $v = 10^6$ см/сек и $\Omega = v^{4/3}/C_4^{1/3} \approx 10^{12}$ 1/сек.

Доплеровская ширина линии при этой температуре $\Delta\omega_D \approx 2 \cdot 10^{10}$.

Поскольку энергия расщепления терма при квадратичном штарк-эффекте не зависит от знака M_J , все уровни как с положительными, так и с отрицательными M_J смещаются в одну сторону.

Вследствие этого статистическое крыло располагается с одной стороны от ядра линии, а именно коротковолновой (если $C_4 > 0$) или длинноволновой (если $C_4 < 0$).

Мы не будем останавливаться на рассмотрении различных конкретных случаев уширения (см. по этому поводу ²), а перейдём к значительно более интересному вопросу о том, в какой мере соответствует действительности предположение об однородности поля.

Энергия взаимодействия атома с точечным зарядом Q , находящимся на расстоянии R от центра атома в направлении OZ , может быть представлена в виде разложения по степеням r (координаты атомного электрона):

$$u = u' + u'' + \dots = -eQ \{z/R^2 + (r^2 - 3z^2)/2R^3 + \dots\}. \quad (40)$$

*) Подобно водороду ведут себя в достаточно сильных полях также и другие атомы, находящиеся в водородоподобных (как правило, сильно возбуждённых) состояниях.

***) Аналогичные результаты получены Шпитцером в работах ^{32, 33, 34}, специально посвящённых уширению водородных линий.

Здесь первый член — дипольное взаимодействие, второй — квадрупольное и т. д. Предполагая поле однородным, мы принимали во внимание лишь первый член этого разложения, наиболее существенный при больших R . Выясним, что может дать учёт последующих членов для атома водорода. Атом водорода в состоянии с главным квантовым числом n имеет линейные размеры $\sim a_0 n^2$, где $a_0 = \hbar^2 / m e^2$ — атомная единица длины. Следовательно, первый член в выражении (40) имеет порядок величины $eQ \frac{a_0 n^2}{R^2}$, а второй $eQ \frac{a_0^2 n^4}{R^3}$. Все члены в (40), связанные с неоднородностью поля, при увеличении R убывают быстрее, чем $1/R^2$, поэтому неоднородность поля сказывается только при сильном сближении частиц, т. е. в крыльях линии. Влияние добавочных членов начинает проявляться, когда второй член по порядку величины становится равным первому, т. е. при $R \lesssim a_0 n^2$ или $\omega - \omega_0 \gtrsim eQ / a_0 \hbar n^2 = 4,1 \cdot 10^{14} / n^2$.

Эта оценка показывает, что пренебрежение неоднородностью поля для первых членов серии (малые n) не приводит к большим ошибкам и поэтому вполне допустимо (подробнее этот вопрос обсуждается в ³⁴).

Для неводородоподобных уровней ситуация значительно сложнее. В этом случае поправка первого приближения к энергии уровня $u'_{nn} \sim 1/R^2$ равна нулю. Поправка второго порядка от u' , соответствующая квадратичному штарк-эффекту в однородном поле, $(\Delta E')$ пропорциональна $e^2 Q^2 / R^4$, в то время как квадрупольное расщепление уровня (второй член в (40)) $\Delta E'' \sim eQ / R^3$. Вследствие этого квадрупольное взаимодействие может играть основную роль в уширении линии.

Согласно вычислениям, приведённым в работе ⁴⁶, квадрупольное расщепление термина для атома с одним валентным электроном определяется выражением

$$\Delta E''_{njm} = -\frac{eQ}{R^3} \rho_{nl} \cdot \frac{j(j+1) - 3m^2}{4j(j+1)}, \quad (41)$$

где j — полный момент, l — орбитальный момент и m — проекция j на ось OZ . $\rho_{nl} = \int R_{nl}^2(r) r^4 dr$ есть среднее значение r^2 в (n, l) -состоянии. Как это видно из (41), характер расщепления существенно зависит от j . В общем случае, за исключением $j = 3/2$, расщепление термина асимметрично. Терм $j = 3/2$ расщеплен симметрично: $\Delta E_{nj=3/2, m=\pm 3/2} = \frac{eQ}{5R^3} \rho_{nl}$ и $\Delta E''_{nj=3/2, m=\pm 1/2} = -\frac{eQ}{5R^3} \rho_{nl}$. Для термина $j = 1/2$ квадрупольный эффект вообще отсутствует — $\Delta E'' = 0$.

Согласно (18) при взаимодействии $\sim 1/R^3$ ширина линии $\gamma = 2\pi^2 C_3 N$ не зависит от ν , поэтому ионы и электроны играют одинаковую роль в ударном уширении линии. Точно так же общее выражение для сдвига линии $\Delta = N\nu\sigma_1$ не зависит от ν , так как в этом случае $\sigma_1 \sim 1/\nu$ (это легко получить из (14), воспользовавшись (5)).

Таким образом, величина сдвига одинакова для ионов и электронов, а направление различно, так как $\Delta E''_{njm}$ зависит от знака Q . Поэтому при одинаковой плотности ионов и электронов суммарный сдвиг линии отсутствует, несмотря на асимметрию расщепления*).

Очевидно, что роль квадрупольного расщепления особенно велика в случае малости квадратичного штарк-эффекта. Например, для резонансной линии Ca $\lambda = 4227 \text{ \AA}$ ($4s^2 \ ^1S_0 - 4s4p \ ^1P_1$) постоянная квадратичного штарк-эффекта $C_4 = -0,78 \cdot 10^{-16} \text{ см}^4/\text{сек}$ и при $T \approx 5000^\circ \text{ K}$ $\gamma_4 = \gamma_{4\text{эл}} + \gamma_{4\text{ион}} = 11,4 C_4^{2/3} N (\nu_{\text{эл}}^{1/3} + \nu_{\text{ион}}^{1/3}) = 4,4 \cdot 10^{-7} N$, где $N = N_{\text{эл}} = N_{\text{ион}}$.

Как было показано в работе ⁴⁶, на основании общего выражения для квадрупольного расщепления, в случае нескольких валентных электронов для уровня $4s^2 \ ^1S_0$ $\Delta E'' = 0$, для уровня $4s4p \ ^1P_1$ $\Delta E''_{j=1, m=\pm 1} = \frac{69}{5} eQ a_0^2/R^3$ и $\Delta E''_{j=1, m=0} = -\frac{138}{5} eQ a_0^2/R^3$. Отсюда легко получить $C_3 \approx 10^{-7} \text{ см}^3/\text{сек}$, $\gamma_{3\text{эл}} = \gamma_{3\text{ион}} = 2\pi^2 C_3 N = 2 \cdot 10^{-6} N$ и полная ширина $\gamma = 4 \cdot 10^{-6} N$. Таким образом, в данном случае квадрупольный штарк-эффект в неоднородном поле играет решающую роль.

В разобранный примере $\gamma_3 \gg \gamma_4$ и γ_4 можно пренебречь. В случае $\gamma_3 \approx \gamma_4$ оба эффекта нельзя просто суммировать, поскольку сдвиги уровней могут быть разных знаков.

Разберём это подробнее на примере уширения резонансного дублета Na $\lambda = 5890-96 \text{ \AA}$ ($3s^2 S_{1/2} - 3p^2 P_{3/2, 1/2}$).

Для линии $\lambda 5896$ ($S_{1/2} - P_{1/2}$) квадрупольный эффект отсутствует. $C_4 = -3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^4/\text{сек}$ ³⁸, в соответствии с чем $\gamma_4 = 1,1 \cdot 10^{-6} N$, и сдвиг линии $\Delta_4 = -0,95 \cdot 10^{-6} N$ (опять при $T = 5000^\circ \text{ K}$). Расщепление термов $P_{3/2}$ и $S_{1/2}$ в однородном электрическом поле приведено на рис. 3; там же показаны возможные переходы: $1/2 \rightarrow 1/2$; $-1/2 \rightarrow -1/2$ (π -компоненты), $1/2 \rightarrow -1/2$; $-1/2 \rightarrow 1/2$ (σ -компоненты) и $3/2 \rightarrow 1/2$; $-3/2 \rightarrow -1/2$ (σ' -компоненты).

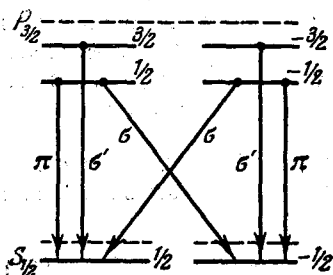


Рис. 3.

*). В ⁴⁷ была сделана попытка объяснить смещение линий Na в дуге влиянием неоднородности поля. Как видно из вышеизложенного, именно для сдвига линии неоднородность поля незначительна.

Константы расщепления согласно ⁵⁸ равны

$$C_4(\pi) = -4,3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^4/\text{сек}, \quad C_4(\sigma) = -4,3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^4/\text{сек}$$

и

$$C_4(\sigma') = -1,56 \cdot 10^{-15} \text{ см}^4/\text{сек}.$$

Квадрупольное расщепление приведено на рис. 4 (возмущающей частицей является электрон; для иона уровни $\pm 1/2$ и $\pm 3/2$ меняются местами). Для терма $3p^2P_{3/2, 1/2}$ $\rho_{nl} = 41a_0^{246}$ и из (41) легко получить смещение частоты π -, σ - и σ' -компонент: $\chi(\pi) = \pm 5 \cdot 10^{-8}/R^3$; $\chi(\sigma) = \pm 5 \cdot 10^{-8}/R^3$ и $\chi(\sigma') = \mp 5 \cdot 10^{-8}/R^3$ — верхний знак соответствует электронам, нижний — ионам.

Если учитывать только однородное поле, то легко получить*):

$$\gamma_4 = 1,15 \cdot 10^{-6} N.$$

Если, наоборот, принимать во внимание только квадрупольное расщепление, то

$$\gamma_3 = 2 \cdot 10^{-6} N.$$

При совместном учёте взаимодействий обоих типов

$$\chi = \pm 5 \cdot 10^{-8} \cdot R^{-3} - 3,4 \cdot 10^{-15} \cdot R^{-4}. \quad (42)$$

Вернёмся к общему выражению для ширины линии $\gamma = 2Nv\sigma_2$, причём при вычислении σ_r в (13) подставим в согласии с (5) и (6)

$$\eta(\rho) = 2 \cdot \frac{\overline{C}_3}{v\rho^2} + \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\overline{C}_4}{v\rho^3}. \quad (43)$$

При столкновении с электроном первый и второй члены в (43) в соответствии с (42) имеют разные знаки, что приводит к взаимной компенсации и некоторому уменьшению $\eta(\rho)$. Функция $\eta(\rho)$ для этого случая приводится на рис. 5. В разделе I было показано, что для взаимодействия $\sim R^{-3}$ и $\sim R^{-4}$ $\sigma_r = \pi\rho_0^2$, где ρ_0 определяется условием $\eta(\rho_0) = 0,64$. Аналогичным образом оценить σ_r и в данном случае. На рис. 5 отчётливо видно уменьшение ρ_0 вследствие наложения возмущений ($\rho_0 = 0,38 \cdot 10^{-7}$ см вместо $\rho_0 = 0,60 \cdot 10^{-7}$ см при одном квадрупольном штарк-эффекте).

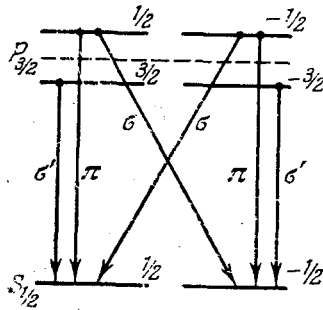


Рис. 4.

* Учитывая замечания относительно выбора \overline{C}_π сделанные в предыдущем параграфе, положим $\overline{C}_4 = -3,4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^4/\text{сек}$ и $\overline{C}_3 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{сек}$. При таком выборе констант оценка γ_3 может оказаться завышенной примерно в 1,5—2 раза.

При столкновении с ионом H^+ , наоборот, наложение возмущений вызывает увеличение $\eta(\rho)$ и, следовательно, ρ_0 . Приведём окончательные результаты вычислений:

$$\gamma_{эл} = 0,4 \cdot 10^{-6} N, \quad \gamma_{ион} = 1 \cdot 10^{-6} N, \quad \gamma = \gamma_{эл} + \gamma_{ион} = 1,4 \cdot 10^{-6} N.$$

Если же просто сложить γ_3 и γ_4 , то получим $3,15 \cdot 10^{-6} N$. Таким образом, в общем случае суммирование ширины γ_3 и γ_4 недопустимо**).

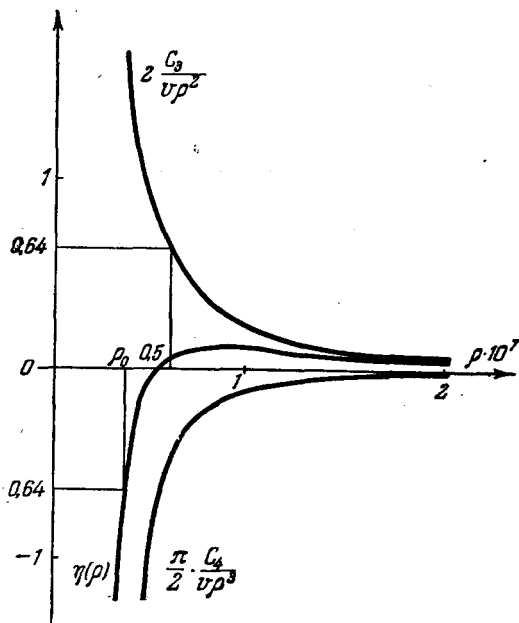


Рис. 5.

Если оба эффекта имеют один порядок величины, то оценку ρ_0 необходимо проводить на основании выражения (43).

Учёт квадрупольного эффекта может оказаться также существенным при оценке уширения линий ионов нейтрального водорода. При столкновении ион индуцирует в атоме водорода, находящемся в нормальном $1s$ состоянии, дипольный момент²² $\mathbf{d} = \frac{9}{2} a_0^3 Q \mathbf{R} / R^3$. Этот дипольный момент в свою очередь создаёт поле с потенциалом $\varphi = (\mathbf{d}\mathbf{R}) / R^3$ и напряжённостью $\sim 1/R^3$.

*) Влияние неоднородности поля на уширение резонансного дублета электронами и ионами рассматривалось в [46]. При этом ширина линии полагалась равной $\gamma_3 + \gamma_4$, вследствие чего значение γ для компоненты $(S_{1/2} - P_{3/2})$ оказалось завышенным примерно в 3 раза.

Квадратичный штарк-эффект в таком поле $\sim 1/R^{10}$ и не играет существенной роли. Квадрупольное же расщепление $\sim 1/R^6$ и должно учитываться.

Выражение для энергии расщепления легко получить, подставив в (41) $3d_z/R^4 = 27a_0^3 Q/2R^6$ вместо Q/R^3 . Оценка, проведённая в работе [46], показывает, что константы взаимодействия C_6 по порядку величины оказываются равными $10^{-32} \div 10^{-31} \frac{\text{с.м}^6}{\text{сек}}$.

Например [46], для линии $\lambda 3933\text{Å}$ Ca^+ $C_6 = 6 \cdot 10^{-32} \frac{\text{с.м}^6}{\text{сек}}$. В условиях атмосферы Солнца (плотность атомов водорода $N_0 = 10^{17}$) это даёт для ширины линий $\gamma \approx 10^9$ и сдвиги $\Delta \approx 3,2 \cdot 10^8$, т. е. величины примерно такого же порядка, как и релятивистские (красное гравитационное смещение).

3. Ван-дер-ваальсово взаимодействие нейтральных атомов

На рис. 6 показан типичный вид потенциальных кривых Франка-Кондона, изображающих начальный и конечный термы излучающего атома, как функции расстояния R до возмущающей частицы. В настоящее время в нашем распоряжении нет ни теории, ни экспериментальных методов, позволяющих определить точный ход этих кривых. Дисперсионная формула Лондона достаточно точно описывает лишь взаимодействие атомов в нормальных состояниях при больших R . Для возбуждённых же состояний приходится ограничиваться лишь приближёнными оценками. В целом ряде случаев даже качественный ход кривой остаётся неясным. Так, для сильно возбуждённых состояний $V(R)$ может не иметь минимума. Разложение $V(\infty)$ по степеням $1/R$ начинается с члена $\sim 1/R^6$. Поэтому обычно полагают

$$\Delta\omega = C_6/R^6,$$

отбрасывая все последующие члены разложения. (На рис. 6 это соответствует пунктирному продолжению кривых.) Приближённая оценка ⁴ даёт для константы взаимодействия C_6 порядок величины $10^{-30} \div 10^{-32} \frac{\text{с.м}^6}{\text{сек}}$. Очевидно, что это приближение законно только в том случае, если основную роль играет взаимодействие

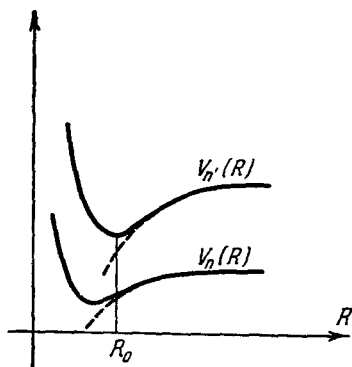


Рис. 6.

на больших расстояниях. Многочисленные эксперименты показывают, что ударное расширение линии играет основную роль, вплоть до давлений в несколько десятков атмосфер⁴. Это находится в согласии с полученным в разделе III критерием применимости ударной теории (30). Действительно, при $C_6 \approx 10^{-31}$ см⁶/сек

и $v \approx 5 \cdot 10^4$ см/сек $\rho_0 \approx \left(\frac{C_6}{v}\right)^{\frac{n}{n-1}} \approx 10^{-7}$ см. Среднее расстояние $\bar{R} = \left(\frac{3}{4\pi N}\right)^{1/3}$ становится порядка ρ_0 при $N \approx 10^{21}$, что соответствует давлениям порядка 40—50 атмосфер. Согласно (18) при $n=6$ отношение ширины линии к сдвигу $\gamma/\Delta = 2,8$, причём рис. 6 показывает, что $C_6 < 0$ и линия сдвинута в сторону малых частот (красный сдвиг). Выполнение этого соотношения может служить хорошей проверкой закона $1/R^6$ и формулы (43). Экспериментальные данные, собранные в работах⁴ и³⁰, а также¹⁸, показывают, что, как правило, наблюдается именно красный сдвиг*). Отношение γ/Δ в ряде случаев близко к 2,8. Кроме того, при уширении D -линий аргоном Минковский наблюдал⁴ красное крыло с падением интенсивности по закону $I(\omega) \sim (\omega - \omega_0)^{-3/2}$, что также согласуется с (20) и (43)**).

Однако нередко γ/Δ заметно отличается от 2,8 (на 20—30, а иногда и на 100%) как в одну, так и в другую сторону. В ряде случаев (правда, сравнительно редких) наблюдался синий сдвиг вместо красного⁴. Всё это свидетельствует о необходимости уточнения закона взаимодействия, особенно при больших плотностях. Действительно, при давлениях в несколько десятков атмосфер средние расстояния между атомами \bar{R} и R_0 (см. рис. 6) имеют один порядок величины. Поэтому можно ожидать, что существенную роль начинают играть внутренние участки кривых $V(R)$, где (43) неприменимо.

В последнее время стали появляться работы, посвящённые этому вопросу. Так, в работе⁵⁴ было показано, что можно получить значительно лучшее согласие с экспериментом^{49, 50, 52}, если статистическую теорию строить на основе взаимодействия $A/K^6 + B/R^{12}$. Подобное уточнение не имеет теоретической ценности, так как константы A и B подбираются чисто эмпирически; оно лишь подчёркивает недостаточность (43). Значительно интереснее в этом

*) По порядку величины этот сдвиг близок к релятивистскому (гравитационному) смещению и должен приниматься во внимание при измерении последнего.

***) Согласно (28) в данном случае статистическое крыло начинает проявляться при $\omega - \omega_0 \gg v^{1/6}/C_6^{1/5}$. Для $T = 300^\circ \text{K}$ $v \approx 5 \cdot 10^4$ и $v^{1/6}/C_6^{1/5} \approx 5 \cdot 10^{11}$ сек⁻¹.

Для больших T , например в звёздных атмосферах, вся линия попадает в область ударного расширения².

смысле вопрос о различном уширении и сдвиге отдельных компонент мультиплетов. Это различие было обнаружено в серии экспериментальных работ^{15-17, 19, 51}.

Например, для резонансного дублета Rb при воздействии А, He и Ne ударное расширение компоненты ($S_{1/2} - P_{1/2}$) больше, чем компоненты ($S_{1/2} - P_{3/2}$). Причина этого различия была выяснена в работе²⁰. При расчёте сил притяжения или, другими словами, при расчёте кривых $V(R)$ в области $R > R_0$ принималось во внимание наличие в $P_{3/2}$ -состоянии квадрупольного момента. Это дало различие ширины компонент дублета в 1,12 раза, что согласуется с экспериментом.

4. Уширение в однородном газе. (Собственное давление.)

Неоднократно отмечалось^{1,8}, что при увеличении плотности однородного газа линии уширяются значительно сильнее, чем при добавлении постороннего. Этот факт вначале истолковывался в пользу существования особого, специфичного для одинаковых атомов уширения, обусловленного дипольным взаимодействием. Такое уширение получило название ширины связи. Согласно Хольцмарку ширина связи линии излучения системы N одинаковых связанных осцилляторов (такая система в общем случае обладает N частотами) определяется средним квадратом отклонения частоты системы от частоты невозмущённого осциллятора, усреднённого по всем возможным положениям осцилляторов друг относительно друга. Эта точка зрения была подвергнута обстоятельной критике Вейскопфом¹ и Власовым и Фурсовым⁸. Ими было показано, что и в данном случае (при не очень больших давлениях) основную роль играет взаимодействие двух атомов при сильном сближении, т. е. ударный механизм уширения.

Оценку эффективного поперечника и ширины линии Вейскопф приводит на основании развитых им общих соображений о сдвиге фазы. Это даёт следующие значения константы взаимодействия и ширины линии¹:

$$C_3 = \frac{e^2}{4m\omega_0} f \quad \text{и} \quad \gamma_3 = \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{e^2}{m\omega_0} f \cdot N, \quad (44)$$

где e — заряд электрона, m — его масса и f — сила осциллятора соответствующей линии. Власов и Фурсов трактуют механизм уширения несколько иначе. При столкновении возможен резонансный обмен квантом возбуждения между взаимодействующими атомами, или, на языке классических представлений, перекачка энергии от одного осциллятора к другому. При этом нарушается когерентность излучения, поскольку фазы колебаний сталкива-

ющихся осцилляторов различны (хотя бы вследствие доплеровского смещения частоты, различного для обоих атомов*). Величина переданной энергии ε зависит от ρ . Приравняв $\varepsilon(\rho)$ колебательной энергии осциллятора, можно определить эффективный радиус столкновения ρ_0 . (Таким образом, столкновением считается пролёт, при котором вся энергия колебания переходит от одного осциллятора к другому.) Вычисления, проведённые в⁸, дают

$$\rho_0 = \sqrt{\frac{e^2}{m\omega_0} \cdot f \frac{1}{v}} \quad \text{и} \quad \gamma' = 2Nv\pi\rho_0^2 = 2\pi \cdot \frac{e^2}{m\omega_0} \cdot f \cdot N. \quad (45)$$

При пролётах вне эффективного радиуса ($\rho > \rho_0$) передаётся лишь часть колебательной энергии. Эта дополнительная потеря энергии, равная за время dt

$$dE = 2\pi Nv dt \int_{\rho_0}^{\infty} \rho \varepsilon(\rho) d\rho,$$

приводит к дополнительному затуханию колебаний атомного осциллятора и, следовательно, к дополнительному уширению линии. Это уширение согласно⁸ определяется выражением

$$\gamma'' = \frac{2\pi}{3} \cdot \frac{e^2}{m\omega_0} \cdot f \cdot N,$$

что даёт полную ширину

$$\gamma = \gamma' + \gamma'' = \frac{8\pi}{3} \frac{e^2}{m\omega_0} \cdot f \cdot N, \quad (46)$$

отличающуюся от (44) лишь множителем $16/3\pi$.

Заметим, что только вследствие некогерентности колебаний взаимодействующих осцилляторов эту потерю энергии можно трактовать как затухание, аналогичное тому, которое вызывает переход энергии на внешние степени свободы или излучение в другом частотном интервале. Таким образом, и в данном случае решающим является возмущение фазы при столкновении.

Отличие от развиваемой в разделе I общей ударной теории состоит лишь в несколько ином подходе к определению эффективного поперечника столкновений, более соответствующем данному конкретному случаю. Несколько иначе учитываются и дальние пролёты**). Поскольку различие (46) и (44) очень незначительно, при конкретных вычислениях можно пользоваться как одним, так и другим методом.

*) Напомним, что это утверждение справедливо при $L \gg \lambda$, т. е. при достаточно низких давлениях (см. выше). При более высоких давлениях вопрос требует специального рассмотрения.

***) С этой точки зрения нет никаких оснований противопоставлять данный метод методу Вейскопфа, как это делается в⁸ (это обстоятельство отмечалось ещё в⁹).

В дальнейшем, на основании метода Власова и Фурсова, в⁹ был проведён расчёт ширин компонент мультиплетов (рассматривалось столкновение двух атомов, находящихся в состояниях с полными моментами J и J'). Расчёт дал одинаковое уширение всех членов мультиплетов, что находится в явном противоречии с экспериментом^{14, 15, 24, 25, 59}.

Причина этого расхождения, как это было указано в³⁰, где рассматривалась аналогичная задача, кроется в неверном усреднении взаимодействия.

В³⁰ в основу расчёта был положен метод Вейскопфа, и ширина линии в соответствии с (16) была принята равной $\gamma_3 = 2\pi^2 C_3 N$. Среднее значение константы взаимодействия \bar{C}_3 определялось по среднему значению абсолютных величин энергий расщепления (см. § 1 этого раздела). В отличие от⁹ расчёт дал различное уширение компонент мультиплетов. В частности, для компонент резонансных дублетов щелочных металлов отношение ширин $\gamma(S_{1/2} - P_{3/2})/\gamma(S_{1/2} - P_{1/2})$ равно $f/\sqrt{2} \approx \sqrt{2}$. Эксперимент же даёт для Na — 1,55, K — 1,00, Rb — 1,75 и Cs — 1,72^{14, 15, 24, 29}.

Как видно, разброс экспериментальных данных довольно значителен, что затрудняет сравнение с теорией. К тому же недавно появилось указание на то, что это отношение может существенно зависеть от условий эксперимента. Так, измеренное в работе³⁹ отношение ширин компонент дублета Na оказалось равным 1,14 при давлении $p = 0,013$ мм рт. ст. и $T = 300^\circ \text{C}$ и 1,45 при $p = 0,503$ мм рт. ст. и $T = 415^\circ \text{C}$.

Несколько особо в данном случае стоит вопрос о границе ударной и статистической областей уширения. Дело в том, что статистическая теория в случае $n = 3$, так же как и ударная, даёт в крыле линии распределения интенсивности $\sim (\omega - \omega_0)^{-2}$.

Тем не менее разница между ударной и статистической теориями сохраняется и в данном случае, так как при $\Delta\omega \ll \Omega$ и $\Delta\omega \gg \Omega$ по-разному определяются константы взаимодействия (см. § 1 настоящего раздела). В частности, можно ожидать разных закономерностей уширения компонент мультиплетов. Например, проведённые на основании статистической теории расчёты дали следующее выражение для статистического крыла¹⁰ (ниже приводятся только результаты расчёта):

$$I(\omega) d\omega = 2\pi\mu \frac{e^2}{M\omega_0} f \cdot N \cdot \frac{d\omega}{(\omega - \omega_0)^2}.$$

Для переходов ($^1S_0 - ^1,3P_1$), ($^2S'_{1/2} - ^2P_{1/2}$) и ($^2S_{1/2} - ^2P_{3/2}$) $\mu = 2/9, 1/3$ и $0,256$ соответственно.

Для резонансных дублетов щелочных металлов C_3 имеет порядок величины $e^2 f / 4m\omega_0 \approx 10^{-8}$ см/сек, поэтому при $T = 300^\circ \text{K}$ $\Omega \approx 10^{11}$ 1/сек. Поскольку доплеровская ширина при этой

температуре $\Delta\omega_D \approx 10^{10}$ 1/сек, может оказаться, что экспериментальные данные как раз соответствуют промежуточной области $\Delta\omega \sim \Omega$, где неприменимы ни ударная, ни статистическая теории. Это обстоятельство необходимо учитывать при интерпретации экспериментального материала.

V. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕОРИИ

Напомним сначала в общих чертах ход рассуждений Вейскопфа^{1,3}, выяснившего, при каких допущениях распределение интенсивности в линии излучения атома определяется соотношениями (2) и (3).

При движении атома в поле действия возмущающих частиц его электронные термы являются функцией координаты ядра \mathbf{R} : $V_n = V_n(\mathbf{R})$. Полная энергия атома E равна сумме $V_n(\mathbf{R})$ и кинетической энергии поступательного движения атома ϵ , а собственная функция — произведению $\varphi_n(q) \psi_n(\mathbf{R}, E)$, где $\varphi_n(q)$ — собственная функция электрона в состоянии n , q — координата электрона и $\psi_n(\mathbf{R}, E)$ — функция поступательного движения.

Интенсивность излучения при переходе $n \rightarrow n'$ и одновременном изменении ϵ на ϵ' пропорциональна

$$\left| \int q \varphi_{n'}^*(q) \varphi_n(q) \psi_{n'}^*(\mathbf{R}, E') \psi_n(\mathbf{R}, E) dq \cdot d\mathbf{R} \right|^2. \quad (47)$$

При этом переходе согласно закону сохранения энергии излучается квант

$$\hbar\omega = V_n - V_{n'} + \epsilon - \epsilon' = \hbar\omega_p + \epsilon - \epsilon'. \quad (48)$$

Предположим, что матричный элемент $\int q \varphi_{n'}^*(q) \varphi_n(q) dq$ равен тому же значению $A_{nn'}$, что и в отсутствие возмущения (это соответствует допущению постоянства амплитуды). Тогда для $I(\omega)$ получим:

$$I(\omega) \sim |A_{nn'} \int \psi_{n'}^*(\mathbf{R}, E') \psi_n(\mathbf{R}, E) d\mathbf{R}|^2. \quad (49)$$

Будем теперь считать, что поступательное движение атома квазиклассично, причём для простоты ограничимся одномерным случаем. В этом приближении $\psi_n(x, E) = \frac{c}{\sqrt{p}} e^{i/\hbar \int p dx}$, где импульс p связан с энергией E соотношением $p = \sqrt{2m\epsilon} = \sqrt{2m(E - V_n)}$. Далее, $(p - p')v = \epsilon - \epsilon'$. Учитывая (48), можно также записать $v(p - p') = \hbar\omega - \hbar\omega_p$. Принимая во внимание, что $dx = v dt$, получим вместо (49)

$$I(\omega) \sim |A_{nn'} \int e^{i\omega t - i \int \omega_p dt} dt|^2. \quad (50)$$

Выражение (50) полностью эквивалентно соотношениям (2) и (3) для классического осциллятора с постоянной амплитудой и переменной мгновенной частотой $\omega_p(t)$. Проведённый расчёт делает понятным механизм уширения спектральных линий. К элек-

тронному терму с обеих сторон примыкает непрерывный спектр поступательного движения атома. Если возмущение отсутствует, то собственные функции поступательного движения ортогональны и оптический переход не сопровождается изменением ε . Если же атом подвергается возмущению, то эта ортогональность нарушается и переходы с изменением ε становятся возможными. Переход части энергии возбуждения электрона в кинетическую энергию ядер и вызывает уширение линий.

В серии работ³⁵⁻³⁸ Яблонский строит теорию уширения спектральных линий на несколько иной основе.

Согласно Яблонскому весь газ, заключённый в данном объёме, образует единую систему, подобную гигантской молекуле, со стационарными состояниями ядерного движения. Уширение линии так же, как и у Вейскопфа, объясняется тем, что при оптическом переходе одновременно меняется и электронное состояние, и состояние поступательного движения атомов. Очевидно, что постановка задачи у Вейскопфа и Яблонского почти одинакова. Во втором случае лишь несколько иначе определяются собственные функции движения атомов. Дальнейшее вычисление (50) Вейскопф проводит в приближении ударной теории. Яблонский же, исходя из интеграла, аналогичного (49), получает статистическое распределение (20)*. На основании этого расхождения в результатах Яблонский приходит к заключению, что метод фурье-анализа ошибочен в принципе и из (50) невозможно получить правильное выражение для $I(\omega) d\omega$. Легко показать, что для подобного утверждения нет никаких оснований, так как отмеченное различие результатов связано не с постановкой задачи, а с методом вычислений. Действительно, выражение (50) содержит в качестве двух предельных случаев и статистическое распределение (20), и ударное распределение (см. раздел III). Больше того, в квазиклассическом приближении исходное выражение Яблонского для $I(\omega) d\omega$ полностью эквивалентно выражению (50) (это было показано в³⁰). К этому надо добавить, что предположения, положенные в основу вычислений Яблонского³⁷, практически совпадают с критерием применимости статистической теории.

Результаты Вейскопфа можно получить и совершенно другим путём, учитывая влияние окружающих частиц введением в функцию Гамильтона для атома возмущения $V(t)$. Если это возмущение меняется достаточно медленно (адиабатически), то и теория излучения Дирака³⁰, и принцип соответствия⁴⁸ дают для $I(\omega) d\omega$ выражение, аналогичное (50).

Легко видеть, что этот путь не даёт ничего нового по сравнению с³, поскольку и здесь основным моментом является предположение о квазиклассичности относительного движения сталки-

*) С точностью до несущественных добавочных членов.

вающихся частиц. Действительно, переход от возмущения, зависящего от координат ядер, к возмущению, зависящему от времени, возможен только в квазиклассическом приближении, когда координаты ядер могут считаться заданными функциями времени, а не динамическими переменными.

Резюмируя всё вышеизложенное, можно утверждать, что в квазиклассическом приближении ситуация относительно проста — вычисление $I(\omega) d\omega$ тем или иным путём сводится к фурье-анализу колебаний эквивалентного осциллятора. (Это же замечание относится и к работам ³²⁻⁴⁴).

Условие квазиклассичности легко сформулировать ²².

Движение в центрально-симметричном поле ^{*}) квазиклассично при больших значениях углового момента $\hbar \sqrt{l(l+1)}$, а именно, если выполняется условие $l \gg 1$. Поскольку в этом случае $\hbar \sqrt{l(l+1)} \approx \hbar l \approx \mu v \rho$, где $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ — приведённая масса и v — относительная скорость сталкивающихся частиц, это условие эквивалентно требованию малости длины волны де-Бройля $\lambda = \frac{\hbar}{\mu v}$ по сравнению с ρ . Если возмущение создаётся молекулами или атомами, то это условие всегда выполняется (специальное рассмотрение может потребоваться только для самых лёгких атомов — Н и He — при низких температурах). Например, для $\mu \approx 10^{-22}$ г и $v \approx 5 \cdot 10^4$ см/сек, $\hbar/\mu v \approx 2 \cdot 10^{-10}$ см, в то время как ρ_0 имеет порядок величины $10^{-8} \div 10^{-7}$ см.

Значительно сложнее обстоит дело, если возмущение создаётся электронами, для которых даже при больших температурах квазиклассическое приближение, как правило, оказывается неприменимым. Например, при $T \approx 5000^\circ \text{K}$ $\frac{\hbar}{\mu v} \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см. Однако здесь на помощь приходит то обстоятельство, что электроны всегда создают чисто ударное уширение (см. § 2 раздела IV).

В приближении ударной теории вычисление интеграла, входящего в (49), значительно упрощается. При интегрировании на участках между двумя столкновениями, когда расстояние до ближайшей возмущающей частицы велико, для функций относительного движения можно пользоваться простыми асимптотическими выражениями. Сами же моменты столкновений можно вообще опустить из рассмотрения.

Рассмотрим столкновение атома с электроном. До столкновения движение атома описывается плоской волной e^{iKR} . После того как электрон, испытав рассеяние на атоме, удалится от него на большое расстояние, движение атома будет снова описываться

^{*}) Задача о столкновении двух частиц сводится к задаче о движении частицы с приведённой массой в центральном поле. (Очевидно, что здесь нельзя ограничиться одномерным случаем, рассматриваемым у Вейскопфа.)

плоской волной с тем же значением волнового вектора \mathbf{K} , так как изменением импульса атома вследствие большой разницы в массах можно пренебречь. Но теперь эта волна будет иметь вид $e^{i\mathbf{K}\mathbf{R} + i2\eta_l}$, где η_l (фаза рассеяния) зависит от углового момента столкновения $\hbar \sqrt{l(l+1)}$ и скорости относительного движения v . (Определение η_l требует, вообще говоря, решения уравнения Шредингера для относительного движения атома и электрона⁶⁰.) Таким образом, в приближении ударной теории движение атома в электронном газе*) можно описывать функцией

$e^{i\mathbf{K}\mathbf{R} + i\sum^t 2\eta_l}$. Здесь $\sum^t 2\eta_l$ — суммарный сдвиг фазы, обусловленный столкновениями к моменту времени t .

Подставив эти функции в (49) и повторив рассуждения Вейскопфа (теперь это допустимо, так как участки, где квазиклассическое приближение нарушается, исключены из рассмотрения), легко получить для $I(\omega) d\omega$ вместо (50) следующее выражение:

$$I(\omega) d\omega \sim |A_{n'n''} \int e^{i(\omega - \omega_0)t - i\sum^t 2(\eta_l' - \eta_l'')} dt|^2. \quad (51)$$

Здесь один штрих соответствует начальному состоянию и два штриха — конечному.

Вычисление $I(\omega) d\omega$ в данном случае сводится к вычислению спектра осциллятора

$$f(t) = e^{i\omega_0 t + i\sum^t 2(\eta_l' - \eta_l'')}.$$

Подобное вычисление уже было проведено в разделе I. В данном случае оно нуждается в некотором видоизменении. При усреднении второго множителя в (12) теперь надо поставить фазу $2(\eta_l' - \eta_l'')$ вместо $\eta_l(\rho)$ и интегрирование по ρ заменить суммированием по l . Число столкновений с моментом $\hbar \sqrt{l(l+1)}$ за время dt равно⁶⁰ $Nv dt \frac{\pi}{k^2} (2l+1)$, где $k = \mu v / \hbar$. Поэтому

$$\overline{\{e^{-i\eta'} - 1\}} = Nv dt \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \{e^{-i2(\eta_l' - \eta_l'')} - 1\} = -Nv dt (\sigma_r + i\sigma_i)$$

$$\sigma_r = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \{1 - \cos 2(\eta_l' - \eta_l'')\}, \quad (52)$$

$$\sigma_i = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin 2(\eta_l' - \eta_l''). \quad (53)$$

*) Очевидно, что в приближении ударной теории подобное рассмотрение можно провести для возмущающих частиц любого типа.

Легко показать, что в квазиклассическом приближении выражения (52) и (53) переходят в (13) и (14).

При больших значениях l , когда движение квазиклассично, $\hbar \sqrt{l(l+1)} \approx \mu v \rho = k \hbar \rho$, $\rho \approx \sqrt{l(l+1)}/k$, $\Delta \rho \approx \frac{(2l+1) \Delta l}{k \sqrt{l(l+1)}}$ и $\sum \frac{\pi}{k^2} (2l+1) \approx 2\pi \rho \cdot d\rho$. Заменив суммирование в (52) и (53) интегрированием, получим снова (13) и (14). Больше того²², в квазиклассическом приближении при рассеянии полем $\hbar D_n/R^n$

$$\eta_l = - \frac{\mu D_n k^{(n-2)}}{2 \hbar l^{(n-1)}} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}. \quad (54)$$

После подстановки $\hbar k = \mu v$ и $k \rho \approx l$ (напомним также, что $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$) выражение (54) переходит в

$$\eta_l = - \frac{D_n}{2 v \rho^{n-1}} \cdot \sqrt{\pi} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)},$$

и $2(\eta_l' - \eta_l'')$ точно соответствует $\eta(\rho)$ из (5), если положить $C_n = D_n - D_n'$.

Таким образом, ударное распределение интенсивности (16) сохраняет силу и тогда, когда условие квазиклассичности не выполняется. При этом σ_r и σ_i согласно (52) и (53) определяются теми же фазами η_l , что и рассеяние*).

Связь ударного уширения линий с общей теорией столкновений (впервые отмеченная в¹³) может быть использована при вычислении или оценке фаз η_l . (Изложение методов приближенных оценок η_l можно найти в⁶⁰).

*) Полный эффективный поперечник рассеяния определяется, как известно²², соотношением $\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \eta_l$. Выражение (52) можно

переписать в виде $\sigma_r = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 (\eta_l' - \eta_l'')$. Отличие между σ и σ_r

состоит в том, что в σ входят сами фазы η_l , а в σ_r — разность $\eta_l' - \eta_l''$. Отметим, что в²³ оптический поперечник ошибочно полагался равным поперечнику рассеяния σ . Эта ошибка была отмечена в¹³.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Вейскопф, УФН **13**, 596 (1933).
2. А. Унзольд, Сборник статей. Современные проблемы астрофизики и физики Солнца, ИЛ, стр. 7 (1951).
3. V. Weisskopf, Zeits. f. Phys. **75**, 287 (1932).
4. H. Margenau, W. Watson, Rev. Mod Phys. **8**, 22 (1936).
5. H. Margenau, Phys. Rev. **48**, 755 (1935).
6. H. Margenau, Phys. Rev. **82**, 156 (1951).
7. W. Lenz, Zeits. f. Phys. **25**, 299 (1924).
8. А. Власов, В. Фурсов, ЖЭТФ **10**, 378 (1936).
9. W. Houston, Phys. Rev. **54**, 884 (1938).
10. T. Holstein, Phys. Rev. **76**, 457 (1949).
11. G. Burkhardt, Zeits. f. Phys. **115**, 592 (1940).
12. P. W. Anderson, Phys. Rev. **76**, 647 (1949).
13. E. Lindholm, Archiv. f. Mat. Astr. o. Fys. **28B**, № 3 (1943).
14. P. E. Lloyd D. S. Huges, Phys. Rev. **52**, 1215 (1937).
15. Shang-Yi Ch'en, Phys. Rev. **58**, 884 (1940).
16. Shang-Yi Ch'en, Phys. Rev. **58**, 1051 (1940).
17. E. D. Clyton, Shang-Yi Ch'en, Phys. Rev. **85**, 68 (1952).
18. Shang-Yi Ch'en, Chia-Shan Pao, Phys. Rev. **58**, 1060 (1940).
19. Shang-Yi Ch'en, D. A. Kohler, Phys. Rev. **90**, 1019 (1953).
20. Makoto Takeo, Shang-Yi Ch'en, Phys. Rev. **93**, 420 (1954).
21. Л. Ландау, Е. Лифшиц, Статистическая физика, Гостехиздат, 1951.
22. Л. Ландау, Е. Лифшиц, Квантовая механика, Гостехиздат, 1948.
23. C. Reinsberg, Zeits. f. Phys. **111**, 95 (1938).
24. K. Watanabe, Phys. Rev. **59**, 151 (1940).
25. C. Gregory, Phys. Rev. **61**, 465 (1942).
26. E. Lindholm. Diss., Uppsala (1942).
27. P. Anderson, Phys. Rev. **86**, 809 (1952).
28. T. Holstein, Phys. Rev. **79**, 744 (1950).
29. С. Рытов. Диссертация. Труды ФИАН СССР **2**, 41 (1940).
30. U. M. Foley, Phys. Rev. **69**, 616 (1946).
31. W. Lenz, Zeits. f. Phys. **83**, 139 (1933).
32. L. Spitzer, Phys. Rev. **55**, 699 (1939).
33. L. Spitzer, Phys. Rev. **56**, 39 (1939).
34. L. Spitzer, Phys. Rev. **58**, 348 (1940).
35. A. Jablonski, Acta Phys. Polon. **6**, 371 (1937).
36. A. Jablonski, Acta Phys. Polon. **7**, 195 (1938).
37. A. Jablonski, Phys. Rev. **68**, 78 (1945).
38. A. Jablonski, Physica **7**, 541 (1940).
39. И. И. Соболев, ДАН **98**, (1954).
40. С. Л. Манделштам, Н. Н. Соболев, ЖЭТФ **23**, 323 (1950).
41. R. Dicke, Phys. Rev. **82**, 472 (1953).
42. В. Л. Гинзбург, ДАН **30**, 397 (1941).
43. E. Lindholm, Archiv. f. Mat. Astr. o. Fys. **32**, № 17 (1945).
44. H. Margenau, S. Bloom, Phys. Rev. **79**, 213 (1950).
45. Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР (серия физич.) **14**, 411 (1950).
46. И. И. Соболев, Л. А. Вайнштейн, ДАН **90**, 757 (1953).
47. В. Милианчук, ДАН **59**, 671 (1948).
48. S. Bloom, H. Margenau, Phys. Rev. **90**, 791 (1953).
49. S. Robin, J. Robin, B. Vodar, Comptes rendus **232**, 1754 (1951).
50. S. Robin, J. Chem. Phys. **49**, 1 (1952).
51. J. Robin, S. Robin, Comptes rendus **233**, 1019 (1951).
52. A. Bergeon, S. Robin, B. Vodar, Comptes rendus **235**, 360 (1952).

53. А. Унзольд, Физика звёздных атмосфер, ИЛ, 1949.
 54. В. А. Амбарцумян, Э. Р. Муфель, А. Б. Северный, В. В. Соболев, Теоретическая астрофизика, Гостехиздат, 1952.
 55. И. Соболев, ДАН 87, 653 (1953).
 56. И. Соболев, Известия АН СССР (серия физич.) 17, 554 (1953).
 57. Л. Ландау, Е. Лифшиц, Теория поля, Гостехиздат, 1948.
 58. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, т. 1, ч. 1, 1951.
 59. J. Tomiser, Acta Phys. Austriaca 8, 198 (1953).
 60. Н. Мотт, Г. Месси, Теория атомных столкновений, ИЛ, 1951.
-