

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**УШИРЕНИЕ И СДВИГ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ, СОЗДАВАЕМЫЕ ПОСТОРОННИМИ ГАЗАМИ *)****Ш. Чен и М. Такео**

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение	392
II. Теория	392
А. Причины уширения и сдвига спектральных линий	392
1. Взаимодействие атомов	394
а) Резонансное взаимодействие одинаковых атомов	304
б) Дисперсионное взаимодействие	394
в) Уровни энергии атомов при большом давлении	395
2. Взаимодействие молекул	396
а) Взаимодействие между молекулами типа симметричного волчка	396
б) Взаимодействие линейных молекул	398
в) Взаимодействие молекулы с поляризуемым атомом	401
г) Диполь-квадрупольное взаимодействие	401
Б. Ударная теория	401
1. Классическая теория ударного затухания	401
2. Метод фурье-анализа в классической теории	405
3. Метод фурье-анализа в квантовомеханической теории	409
В. Статистическая теория	415
1. Классическая статистическая теория	415
2. Квантовомеханическое обоснование статистической теории	418
Г. Общая теория эффектов давления	421
Д. Тонкая структура уширения атомных линий	426
1. Одинаковые атомы	426
2. Возмущение атомами постороннего газа	427
III. Экспериментальные данные	428
А. Уширение и сдвиг атомных линий	428
1. Сдвиг начальных членов серий	429
2. Сдвиг высших членов серий	435
3. Уширение начальных членов серий	438
4. Уширение высших членов серий	442
5. Определение некоторых физических констант	444
Б. Тонкая структура эффектов давления	446
1. Эффекты давления в случае одинаковых атомов	446
2. Влияние давления постороннего газа	446

*) Rev. Mod. Phys. 29, 20—73 (1957), перевод И. Н. Собельмана. Печатается с незначительными сокращениями.

В. Узкие диффузные полосы в спектрах металлов, создаваемые близкими пролетами молекул постороннего газа	449
1. Наблюдения в эмиссионном спектре	449
2. Наблюдения в спектре поглощения	450
а) Наблюдения при малых давлениях постороннего газа	450
б) Наблюдения при больших давлениях постороннего газа	457
Г. Уширение молекулярных полос в инфракрасном спектре	459
Д. Уширение линий микроволнового спектра	465

І. ВВЕДЕНИЕ

Изменение формы спектральных линий, вызываемое столкновениями излучающей или поглощающей частицы с другими частицами и проявляющееся в уширении, сдвиге, асимметрии и иногда в появлении диффузных полос, открывает новые возможности для изучения возмущения термов. Исследование с помощью этих эффектов межатомных и межмолекулярных сил представляет интерес не только для физиков, теоретиков и экспериментаторов, но также для тех, кто работает над некоторыми основными проблемами химии, генетики и астрофизики. Первый обзор, посвященный причинам уширения спектральных линий, был написан Вейскопфом в 1933 г.¹ Маргенау и Ватсон опубликовали обширный обзор теоретических и экспериментальных работ, выполненных до 1936 г.² В последующие годы соответствующие обзоры были написаны Шульцем³, Будини⁴ и Унзольдом⁵. За последние тринадцать лет появилось значительное число работ, как теоретических, так и экспериментальных, и необходимость в новом обзоре совершенно очевидна. Настоящим обзором предполагается продолжить обзор Маргенау и Ватсона вплоть до 1956 г. С целью ограничения объема статьи рассматриваются лишь эффекты давления, связанные со взаимодействием с нейтральными частицами.

Уширение электронами и ионами, уширение при высоких температурах и, следовательно, эксперименты с ударными волнами будут рассмотрены в отдельном обзоре. Ниже рассматривается уширение и атомных и молекулярных спектральных линий в видимой, ультрафиолетовой, инфракрасной и микроволновой областях спектра.

Разделы Б и В части III сознательно отделены от раздела А. Этим предполагается подчеркнуть его значение. В то время как готовилась настоящая статья, Собельман⁶, а также Робин С. и Робин Ж.^{6а} опубликовали соответственно теоретический обзор и библиографию работ по зависящему от давления уширению спектральных линий. Настоящая статья представляет собой полностью независимый обзор, охватывающий также молекулярные линии и содержащий сводку экспериментальных данных.

ІІ. ТЕОРИЯ

А. ПРИЧИНЫ УШИРЕНИЯ И СДВИГА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Любое взаимодействие излучающего или поглощающего атома (или молекулы) с окружающей средой тем или иным образом проявляется на спектральных линиях. Тепловое движение приводит к доплеровскому уширению^{8,9}. Радиационное затухание ответственно за естественную ширину^{9,10}. Взаимодействие атомов (или молекул) приводит к уширению, а иногда и к сдвигу и асимметрии линий. Уширение, связанное с первыми двумя эффектами, не зависит от давления, в то время как уширение

вследствие взаимодействия (эффект давления) зависит от плотности газа. В обычных условиях эксперимента при давлениях, больших нескольких сантиметров ртутного столба, уширение, связанное с давлением, больше доплеровского и радиационного, как в видимой, так и в инфракрасной и микроволновой областях спектра. Поэтому доплеровское и радиационное уширения в настоящей статье рассматриваться не будут*), хотя для эмиссионных спектров пламен доплер-эффект надо учитывать¹².

Излучающий или поглощающий атом (или молекула) в газе взаимодействует с окружающими атомами или молекулами. Общее выражение для энергии взаимодействия как для нормального, так и для возбужденных состояний, пригодное для любых расстояний, найти крайне трудно. В ряде случаев используют приближенный потенциал Ленарда — Джонса

$$V = -\alpha R^{-6} + \beta R^{-12}.$$

В том случае, когда необходимо более детальное рассмотрение, электростатическое взаимодействие между атомами или молекулами можно представить в виде разложения по степеням R^{-1} , что эквивалентно разложению взаимодействия на взаимодействия различных мультипольных моментов. Надо иметь в виду, что в случае перекрытия зарядов полученный таким образом ряд может оказаться расходящимся¹³.

Поместив начало координатных систем x_i, y_i, z_i и x_j, y_j, z_j в центры взаимодействующих частиц i и j и направив оси $x_j \parallel x_i, y_j \parallel y_i, z_j \parallel z_i$ и, кроме того, оси z_i и z_j , по направлению R , получим для $V(R)$ ¹⁴:

$$\begin{aligned} V(R) \sim & -\frac{1}{R^3} \sum_{ij} e_i e_j [2z_i z_j - x_i x_j - y_i y_j] + \\ & + \frac{3}{2} \frac{1}{R^4} \sum_{ij} e_i e_j [r_i^2 z_j - z_i r_j^2 + (2x_i x_j + 2y_i y_j - 3z_i z_j)(z_i - z_j)] + \\ & + \frac{3}{4} \frac{1}{R^5} \sum_{ij} e_i e_j [r_i^2 r_j^2 - 5z_i^2 r_j^2 - 5r_i^2 z_j^2] - \\ & - 15z_i^2 z_j^2 + 2(4z_i z_j + x_i x_j - y_i y_j)^2 + \dots \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь предполагается, что частицы нейтральны и $R > r_i + r_j$. Для перекрывающихся зарядов выражение (1) непосредственно неприменимо. (По этому поводу см. ¹⁵.) Взаимодействие (1) приводит к сдвигу энергетических уровней, который может быть подсчитан или в рамках теории возмущений, или вариационным методом. Если опустить из рассмотрения ионы, то V начинается с члена $\sim 1/R^3$, что и имеет место в (1)**). Выражение (1) соответствует приближению, в котором энергия молекулы складывается из энергий электронов, колебаний молекулы и движения молекулы как целого¹⁷. При малых давлениях (среднее значение R велико) особенную роль играет член, наиболее медленно убывающий с R . На малых расстояниях выражение для энергии взаимодействия крайне осложняется и не будет обсуждаться в настоящей статье, хотя это взаимодействие очень важно.

При рассмотрении дальнедействующих ван-дер-ваальсовых сил обычно принято выделять следующие четыре типа сил:

- 1) электростатические силы взаимодействия дипольных моментов,

*) В микроволновом спектре при малых давлениях доплеровское уширение может оказаться существенным. Вопросы, связанные с выделением этого уширения, см. в ¹¹.

***) Штарковское уширение спектральных линий, обусловленное ионами, а также дипольными и квадрупольными газами, рассматривается в ряде работ ^{69, 16, 94, 18a, 48}.

- 2) индукционные силы, связанные с взаимодействием поляризуемой молекулы с электрическим диполем,
- 3) дисперсионные силы между бездипольными молекулами,
- 4) резонансные силы, связанные с обменным взаимодействием одинаковых молекул.

Ниже мы будем рассматривать лишь наиболее существенные для каждого конкретного случая типы взаимодействий.

1. Взаимодействие атомов

а) Резонансное взаимодействие одинаковых атомов. Взаимодействие такого типа имеет место в случае одинаковых атомов, когда один из них возбужден. Вследствие тождественности атомов, между ними возможен обмен энергией возбуждения^{2, 18}. Возможность такого резонансного обмена приводит к дополнительному двукратному вырождению уровней системы (симметричные*) и антисимметричные состояния) и к дополнительному взаимодействию

$$V_{\text{res}} = \gamma \frac{e^2 \hbar f_{0n}}{4\pi m_e \omega_0} \frac{1}{R^3}. \quad (2)$$

Численный фактор $\gamma = -2$, если магнитное квантовое число возбужденного атома $m = 0$, и 1, если $m = \pm 1$, f_{0n} — сила осциллятора для перехода $0 \rightarrow n$, ω_0 — круговая частота соответствующей спектральной линии и m_e — электронная масса. Взаимодействие (2) неаддитивно^{2, 19, 20} и поэтому при рассмотрении высоких давлений, когда имеют место множественные взаимодействия, возникают существенные затруднения, до сих пор еще не нашедшие строгого разрешения, хотя в этом направлении и предпринимался целый ряд попыток²¹. Согласно правилу сумм средняя величина взаимодействия по состояниям с различными значениями m равна нулю. Выражение для среднеквадратичного значения по состояниям с различными m для случая парных столкновений было дано Фоли²². В этом выражении определена зависимость от J . Надо отметить, что выражение (2) неприменимо в тех случаях, когда энергия возмущения сравнима или превышает мультиплетное расщепление. Легко показать, каким образом резонансное взаимодействие сказывается на излучении^{23, 18a}. При пролете невозбужденного атома мимо возбужденного возможна передача энергии возбуждения от одного атома другому. Это приводит к уменьшению времени жизни атома в возбужденном состоянии и, следовательно, к уширению линии.

б) Дисперсионное взаимодействие. В основном состоянии атом, как правило, не имеет дипольного момента и обладает определенной четностью (состояние невырождено)²⁴. Таким образом, диполь-дипольное взаимодействие первого порядка в случае взаимодействия одинаковых невозбужденных атомов или различных атомов равно нулю и (1) не содержит члена $\sim 1/R^3$. Во втором порядке теории возмущений для энергии взаимодействия атомов в состояниях k и l можно получить следующее, справедливое при больших R , выражение²⁰:

$$V_{\text{dis}} = -\frac{1}{R^6} \frac{3}{2m_e^2} (\hbar e)^4 \sum_{k'l'} \frac{f_{kk'} f_{ll'}}{(E_{k'} - E_k)(E_{l'} - E_l)(E_{k'} + E_{l'} - E_k - E_l)} \quad (3)$$

$(k \neq k', l \neq l')$.

*) Только симметричные состояния могут оптически комбинировать с основным состоянием.

Здесь $f_{hk'}$, $f_{ll'}$ — силы осцилляторов для переходов $k \rightarrow k'$ первого атома и $l \rightarrow l'$ — второго. E и F — термы первого и второго атомов соответственно. Надо отметить, что выражение (3) получено в предположении, что уровни k и l невырождены и волновые функции не перекрываются. Последнее предположение обеспечивает аддитивность взаимодействия*). Кроме того, пренебрегается электронным обменом. Как это легко видеть, выражение (3) обычно отрицательно и по величине значительно больше для возбужденных состояний, чем для основного. Исключением являются сильно возбужденные состояния. Недостатком (3) является то, что при конкретных вычислениях необходимо знать всю систему атомных термов. Более детальное рассмотрение применительно к основному состоянию было проведено Букингемом^{20, 26} с помощью вариационного метода. Он получил следующее выражение, определяющее энергию взаимодействия через экспериментально измеряемые поляризуемости атомов α_1 и α_2 :

$$V_{\text{dis}} = -\frac{3}{2} \frac{a_0^2 e^2}{R^6} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\left(\frac{\alpha_1}{N_1}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\alpha_2}{N_2}\right)^{\frac{1}{2}}}, \quad (4)$$

где $N_1 N_2$ — числа электронов в атомах, a_0 — боровский радиус. Мэсси и Бурхон тем же методом вычислили константы ван-дер-ваальсовского взаимодействия атомов щелочных и редкоземельных элементов и получили удовлетворительное согласие с экспериментальными значениями, полученными методом молекулярных пучков²⁷.

Приведенные выше формулы непригодны для вырожденных состояний, с которыми всегда приходится иметь дело в случае оптических переходов, хотя выражение (3) можно интерпретировать как среднее значение по таким состояниям. Вообще, для возбужденных состояний крайне сложно определить константы ван-дер-ваальсовского взаимодействия, что не позволяет сравнить теорию уширения с экспериментом. Недавно авторы²⁸ провели вычисление энергии ван-дер-ваальсовского взаимодействия для дублетного состояния 2P и установили, что уровень ${}^2P_{3/2}$ расщепляется (в соответствии со значением m) вследствие наличия у атома в этом состоянии квадрупольного момента.

Отношение энергий ван-дер-ваальсовского взаимодействия атома в состояниях ${}^2P_{3/2}^{[m]=3/2}$, ${}^2P_{1/2}^{[m]=1/2}$ и ${}^2P_{3/2}^{[m]=1/2}$ с атомом в основном состоянии (центрально-симметричном) равно 4 : 5 : 6. Это расщепление существенно для тонкой структуры уширения.

В обычных условиях уширения посторонним газом, резонансным взаимодействием можно пренебречь, так как число атомов и молекул постороннего газа больше числа атомов того же сорта.

в) Уровни энергии атомов при большом давлении. Поведение основного состояния атома при большом давлении было исследовано на модели атома, помещенного в потенциальный ящик, размеры которого определяются давлением²⁹. Авторы настоящей статьи, используя эту модель и теорию возмущений, рассмотрели атом щелочного металла под давлением благородного газа. Для энергии дискретного состояния n получено выражение

$$E = W_n + (n | V | n) + \sum_j' (n | V | j) (j | V | n) / (W_n - W_j). \quad (5)$$

Здесь W_n — энергия невозмущенного состояния. Суммирование прово-

*) В третьем порядке теории возмущений аддитивность не имеет места, даже если волновые функции не перекрываются (см. ²⁵).

дится по всем уровням, кроме уровня $j = n$. Входящий в (5) матричный элемент равен

$$(n, l, m, s | V | n', l', m', s') = \begin{cases} \alpha \int_{r_0}^{\infty} R_{nl}^*(r) R_{n'l}(r) r^2 dr, & \text{если } l = l', m = m', s = s', \\ 0 & \text{во всех других случаях.} \end{cases}$$

α — константа, определяющая масштаб. Сравнение этого приближенного вычисления с точным, проведенным в ²⁹ для водорода, показывает, что в атомных единицах энергии $\alpha = 1$. $R_{n1}(r)$ — радиальная часть волновой функции; r_0 — радиус сферы. Энергия увеличивается при уменьшении r_0 . Изменение энергии при одном и том же r_0 больше для возбужденного состояния, чем для основного. Поскольку давление определяется соотношением $p = -dE/4\pi r_0^2 dr$, приводимые выше формулы позволяют подсчитать воздействие на атом гидростатического давления.

2. Взаимодействие молекул

Для того чтобы взаимодействие эффективно проявлялось в уширении линии, возмущение должно быть различным для двух уровней, участвующих в радиационном переходе. Для всех колебательных и вращательных уровней, относящихся к одному и тому же электронному состоянию, дисперсионное взаимодействие второго порядка почти одинаково. Таким образом, в молекулярных спектрах во многих случаях дисперсионным взаимодействием можно пренебречь. Кроме того, часто расщепление соответствующих ротационных уровней меньше тепловой энергии. По этой причине теория возмущения второго порядка в ряде случаев неприменима. Так как молекула имеет больше степеней свободы, чем атом, учет множественных взаимодействий крайне сложен. Ниже рассматриваются лишь парные взаимодействия. Тем не менее, недавно Матосси ³⁰ рассмотрел множественное взаимодействие полярных молекул с помощью модели связанных осцилляторов, невозмущенная частота которых ω_0 одинакова, методом, аналогичным методу Холтцмарка ²¹ для атомов. Он показал, что множественное взаимодействие приводит к расщеплению частоты, зависящему от взаимного расстояния и ориентации осциллирующих диполей.

Полагая, что уширение линии определяется распределением частот осцилляторов, и используя довольно сомнительное допущение о гауссовом характере распределения частот, он получил для полуширины линии выражение

$$\frac{1,18}{24\pi^{\frac{3}{2}} c^2} (8)^{\frac{1}{2}} \frac{\varepsilon_e^2 N^{\frac{1}{2}}}{m r_0^2 \omega_0} \text{ см}^{-1},$$

где r_0 — диаметр молекул, c — скорость света, m — приведенная масса молекулы, ε_e — эффективный заряд, определяемый как отношение дипольного момента к атомной длине, и N — число молекул в см^3 . Зависимость полуширины от N вида \sqrt{N} позволяет объяснить ряд экспериментальных данных ³¹, особенно касающихся инфракрасного поглощения воды ³².

а) Взаимодействие между молекулами типа симметричного волчка (NH_3 ; PH_3 ; CH_3Cl ; CHF_3 ; CH_3F ; PF_3 ; CF_3Cl ; CHBr_3 и т. д.). Выражение для межмолекулярного взаимодействия (электростатического) между молекулами типа симметричного волчка, имеющими постоянный дипольный момент μ , направленный по оси волчка, можно

легко получить, используя разложение (1). Предполагая, что взаимодействующие молекулы находятся соответственно во вращательных состояниях J (полный момент), M (z -компонента момента), K (проекция момента на ось волчка) и J' , M' , K' , можно получить для матричного элемента выражение³³

$$(J, K, M | \cos \theta | J, K, M) = \frac{KM}{J(J+1)},$$

$$(J, K, M | \sin \theta e^{\pm i\varphi} | J, K, M \pm 1) = \mp \frac{K}{[J(J+1)][(J \pm M+1)(J \mp M)]^{\frac{1}{2}}}. \quad (6)$$

Формула (1) затем дает следующее асимптотическое выражение³⁴:

$$(J, K, M_j, J', K', M'_j | V_{st} | J, K, M_i, J', K', M'_i) =$$

$$= \frac{\mu\mu'}{R^3} \frac{KK'}{J(J+1)J'(J'+1)} [-2M_i M'_i \delta(M_j, M_i) \delta(M'_j, M'_i) +$$

$$+ \frac{1}{2} \{(J - M_i + 1)(J + M_i)(J' - M'_i)(J' + M'_i + 1)\}^{\frac{1}{2}} \delta(M_j, M_i - 1) \times$$

$$\times \delta(M'_j, M'_i + 1) + \frac{1}{2} \{(J + M_i + 1)(J - M_i)(J' + M'_i)(J' - M'_i + 1)\}^{\frac{1}{2}} \times$$

$$\times \delta(M_j, M_i + 1) \delta(M'_j, M'_i - 1)]. \quad (7)$$

Правило сумм снова показывает, что средние значения по состояниям i и j равны нулю. Среднее значение модуля можно приближенно положить равным среднеквадратичному значению

$$\langle V_{st}^2 \rangle^{\frac{1}{2}} (J, K; J', K') = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{KK'}{[J(J+1)J'(J'+1)]^{\frac{1}{2}}} \frac{\mu\mu'}{R^3}. \quad (8)$$

Поскольку правило отбора для оптических переходов суть $\Delta J = \pm 1$, для одинаковых молекул во вращательных состояниях J и $J' = J \pm 1$ независимо от колебательного состояния имеет место дополнительное резонансное взаимодействие. Надо отметить, что если указанное выше условие соблюдается, то и начальное и конечное состояния испытывают резонанс. Для вычисления этого взаимодействия требуются матричные элементы³³:

$$(J, K, M | \cos \theta | J+1, K, M) = \frac{\{(J+1)^2 - K^2\} \{(J+1)^2 - M^2\}^{\frac{1}{2}}}{(J+1)[(2J+1)(2J+3)]^{\frac{1}{2}}},$$

$$(J, K, M | \cos \theta | J-1, K, M) = - \frac{[(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)]^{\frac{1}{2}}}{J[(2J-1)(2J+1)]^{\frac{1}{2}}},$$

$$(J, K, M | \sin \theta e^{\pm i\varphi} | J+1, K, M \pm 1) =$$

$$= \frac{\{(J+1)^2 - K^2\} (J \pm M + 1)(J \pm M + 2)^{\frac{1}{2}}}{(J+1)[(2J+1)(2J+3)]^{\frac{1}{2}}},$$

$$(J, K, M | \sin \theta e^{\pm i\varphi} | J-1, K, M \pm 1) =$$

$$= \frac{\{(J^2 - K^2)(J \mp M + 1)(J \mp M)\}^{\frac{1}{2}}}{J[(2J-1)(2J+1)]^{\frac{1}{2}}}. \quad (9)$$

Согласно (1) резонансное взаимодействие между молекулами с моментами J и $J-1$ определяется выражением

$$V_{\text{res}}(J \rightarrow J-1) = \pm \frac{\{(J^2-K^2)(J^2-K'^2)\}^{\frac{1}{2}}}{J^2(2J-1)(2J+1)} \times \\ \times \{[(J-M+1)(J-M)(J-M')(J+1-M')]\}^{\frac{1}{2}} \delta(M, M+1) \delta(M', M'-1) + \\ + \{(J+M+1)(J+M)(J+M')(J+1+M')\}^{\frac{1}{2}} \delta(M, M-1) \delta(M', M'+1) - \\ - 2[(J^2-M^2)(J^2-M'^2)]^{\frac{1}{2}} \delta(M, M) \delta(M', M')\}. \quad (10)$$

Среднее значение равно нулю, поэтому можно использовать средне-квadraticное значение

$$(V_{\text{res}}^2)^{\frac{1}{2}}(J, K; J-1, K') = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\{(J^2-K^2)(J^2-K'^2)\}^{\frac{1}{2}} \mu^2}{J \{(2J-1)(2J+1)\}^{\frac{1}{2}} R^3}. \quad (11)$$

Резонансное взаимодействие между молекулами с моментами J и $J' = J+1$ можно получить, заменив в вышеприведенных выражениях J на $J+1$. В микроволновом спектре колебательным резонансом можно пренебречь, так как число молекул в возбужденном колебательном состоянии мало. Если эффекты второго порядка пренебрежимо малы, то энергия взаимодействия симметричных волчков определяется суммой приведенных выше трех членов. Поскольку распределение молекул по вращательным состояниям суть больцмановское распределение, молекула в наиболее заселенном вращательном состоянии J особенно часто будет взаимодействовать с молекулами $J \pm 1$. В тех случаях, когда вращательное состояние J мало заселено, резонансное взаимодействие менее эффективно, чем нерезонансное взаимодействие (7). Этот случай обычно имеет место при уширении линий инфракрасного спектра, например спектра HCN. Для уширения линии существенно лишь такое взаимодействие, которое называется на оптически комбинирующих состояниях. Поэтому в инверсионном спектре аммиака, за который ответственны переходы между симметричными, относительно операции инверсии, состояниями (+) и антисимметричными (-), наиболее эффективно антисимметричное взаимодействие³⁵.

б) Взаимодействие линейных молекул.

1. Линейные молекулы, обладающие дипольным моментом μ (N_2O ; HCN; ICl; ClCN; BrCN; ICN; OCS и т. д.). Диагональные матричные элементы дипольного взаимодействия в данном случае равны нулю, так как дипольный момент перпендикулярен к оси вращения молекулы. Недиagonalные элементы равны

$$JM J' M' | V | j m j' m' \rangle = \\ = \frac{\mu \mu'}{2R^3} \{A(-M) A(M') \delta(m, M-1) \delta(m', M'+1) + \\ + A(M) A(-M') \delta(m, M+1) \delta(m', M'-1) - \\ - 2B(M) B(M') \delta(m, M) \delta(m', M)\}, \quad (12)$$

где

$$A(\pm M) = \left[\frac{(J \pm M + 2)(J \pm M + 1)}{(2J + 3)(2J + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta(j, J + 1) - \\ - \left[\frac{(J \mp M + 1)(J \mp M)}{(2J + 1)(2J - 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta(j, J - 1), \\ B(M) = \left[\frac{(J + M + 1)(J - M + 1)}{(2J + 3)(2J + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta(j, J + 1) + \left[\frac{(J + M)(J - M)}{(2J + 1)(2J - 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta(j, J - 1).$$

Это легко получить из уравнений (1) и (9), положив $K = 0$. Действительно, в случае одинаковых молекул имеет место взаимодействие первого или второго порядка в зависимости от того, имеет ли место ротационный резонанс или нет. При столкновении линейных молекул с моментами J и $J \pm 1$ среднеквадратичное значение энергии взаимодействия, усредненное по всем направлениям, равно²⁰

$$(V_{\text{res}}^2)^{\frac{1}{2}} (J \rightarrow J - 1) = \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{J}{\{(2J - 1)(2J + 1)\}^{\frac{1}{2}}} \frac{\mu^2}{R^3}. \quad (13)$$

В случае $J \rightarrow J + 1$ в этом выражении J надо заменить на $J + 1$. Для нерезонансных взаимодействий энергия второго порядка была вычислена Лондоном^{20, 36}. Обозначив момент инерции молекулы посредством I , можно получить

$$V_{\text{dis. ср.}} = \frac{2\mu^4 I}{3h^2 R^6} \frac{J(J + 1) + J'(J' + 1)}{(J + J')(J + J' + 2)(J - J' - 1)(J - J' + 1)}. \quad (14)$$

Энергия положительна (отталкивание) или отрицательна (притяжение) в зависимости от значения J' . В случае $J - J' = \pm 1$ (резонанс) выражение (14) не имеет смысла.

Как правило, момент инерции линейной молекулы I имеет порядок величины 10^{-39} г·см². Таким образом, из соотношения $h^2 J(J + 1)/2I = kT$ следует, что при комнатной температуре наиболее заселены уровни с $J \sim 20$. Обычно тепловая энергия больше ротационного расщепления уровней $h^2 J/I$, особенно для нижних ротационных уровней. В этих случаях теория возмущений неприменима и Лондон использовал вариационный метод²⁶. Малость ротационного расщепления нижних уровней по сравнению с kT позволяет считать эти уровни вырожденными. При этом даже в нерезонансном случае имеет место дипольное взаимодействие первого порядка, аналогичное линейному штарк-эффекту у атома водорода. Энергия, следовательно, пропорциональна R^{-3} , а не R^{-6} , как в выражении (14).

Учитывая это и используя теорию возмущений, Мидушима³⁷ с целью упрощения усреднил матричный элемент (12) по M и M' . Среднеквадратичное значение имеет вид:

$$(JJ' | V | jj') = \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\mu\mu'}{R^3} \{(2J + 1)(2J' + 1)\}^{-\frac{1}{2}} \times \\ \times \{(J + 1)^{\frac{1}{2}} \delta(j, J + 1) + J^{\frac{1}{2}} \delta(j, J - 1)\} \times \\ \times \{(J' + 1)^{\frac{1}{2}} \delta(j', J' + 1) + J'^{\frac{1}{2}} \delta(j', J' - 1)\}. \quad (15)$$

Поскольку ротационные квантовые числа большинства возмущающих молекул очень велики, выражение (15) может быть приближенно представлено в виде

$$(JJ' | V | jj') = 3^{-\frac{1}{2}} \frac{\mu\mu'}{R^3} (2J+1)^{-\frac{1}{2}} \times \\ \times \left\{ (J+1)^{\frac{1}{2}} \delta(j, J+1) + J^{\frac{1}{2}} \delta(j, J-1) \right\} \{ \delta(j', J'+1) + \delta(j', J'-1) \}. \quad (16)$$

Пренебрегая расщеплением невозмущенных уровней (это даст взаимодействие в первом порядке возмущений) и учитывая, что выражение (16) относится в основном к малым J , можно положить разность энергий, соответствующую переходу $J-1 \rightarrow J$, равной

$$\frac{0,2\mu\mu'}{JR^3}. \quad (17)$$

Здесь проведено усреднение по J' .

Надо отметить, что пренебрежение диагональными членами может оказаться незаконным, особенно для молекул с очень маленьким I , когда ротационное расщепление велико. Учет этого обстоятельства показывает, что взаимодействие $\sim R^{-6}$ при малых R переходит в $\sim R^{-3}$. Это проявляется в большем взаимодействии для нижних ротационных уровней.

II. неполярные линейные молекулы (O_2 , N_2 , CO_2 , CS_2 и т. д.). В случае неполярных молекул в дополнение к дисперсионному взаимодействию Лондона и резонансному взаимодействию, если оно возможно, может оказаться существенным квадрупольное взаимодействие. Это взаимодействие определяется третьим членом выражения (1). Диагональный матричный элемент равен ³⁸

$$V_{QQ} = \frac{6}{R^5} QQ' \left[\frac{\{K(K+1) - 3M^2\}}{2(K+3)(2K-1)} \right] \left[\frac{\{K'(K'+1) - 3M'^2\}}{(2K'+3)(2K'-1)} \right], \quad (18)$$

где Q — квадрупольный момент. Для молекулы, подобной кислороду, выражение (18) должно быть изменено. Основному электронному состоянию молекулы кислорода, поскольку это есть состояние ³Σ, соответствуют три уровня $J = K+1$, K , $K-1$ при любых значениях K , за исключением $K=0, 1$. Используя соответствующие выражения ³⁹ для волновых функций этих состояний кислорода, можно получить диагональные матричные элементы. Фактор, определяющий зависимость V_{QQ} от квантовых чисел K и M данной молекулы, имеет вид

$$\frac{K \{ (K+1)(K+2) - 3M^2 \}}{(2K+1)(K+1)(2K+3)} \quad \text{при } J = K+1, \quad (19)$$

$$\frac{\{K(K+1) - 3\} \{K(K+1) - 3M^2\}}{K(K+1)(2K+3)(2K-1)} \quad \text{при } J = K, \quad (20)$$

$$\frac{(K+1) \{K(K-1) - 3M^2\}}{K(2K+1)(2K-1)} \quad \text{при } J = K-1. \quad (21)$$

Это взаимодействие также пропорционально R^{-5} . Так как при комнатной температуре среднее значение K очень велико, приведенные выше выражения можно заменить на

$$\frac{K^2 - 3M^2}{4K^2}. \quad (22)$$

Выражение (22) применимо и для возмущающей молекулы (штрихованные квантовые числа). Например, для излучающей молекулы в состоянии K , M и возмущающей K' , M' для перехода $K \pm 1 \rightarrow K$ получим

$$\frac{6}{R^5} QQ' \frac{K'^2 - M'^2}{4K'^2} \{ \text{форм. (19)} - \text{форм. (20)} \}. \quad (23)$$

Последний фактор в этой формуле определяет зависимость от K . Для перехода $K-1 \rightarrow K$ вместо этого фактора надо подставить (форм. (21) — форм. (20)).

в) Взаимодействие молекулы с поляризующимся атомом. Здесь мы имеем дело с индукционным взаимодействием. Маргенау вычислил в рамках классической теории⁴⁰ энергию взаимодействия между бездипольной поляризующейся молекулой и дипольной молекулой. При этом, естественно, не учитывается зависимость от J . Пусть аксиально-симметрическая молекула имеет дипольный момент, направленный по оси z , и квадрупольный момент Q , а поляризующийся изотропный атом находится на расстоянии R от молекулы в направлении θ относительно оси z . Электростатический потенциал в точке, где находится атом, равен

$$U = -\frac{\mu}{R^2} \cos \theta + \frac{1}{2} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{R^3} \right) Q, \quad (24)$$

причем квадрупольный момент

$$Q = Q_{zz} - Q_{xx} = \int \rho (z^2 - x^2) dv. \quad (25)$$

Начало координат должно быть выбрано в центре вращения молекулы. Если атом находится в поле $-\Delta U$, энергия взаимодействия определяется выражением

$$V = -\frac{1}{2} \alpha (\Delta U)^2, \quad (26)$$

где α — поляризуемость возмущающего атома. Выражение для сдвига уровня можно получить в рамках теории возмущений, зная волновую функцию молекулы. Как было отмечено выше, в разделе а), для уширения линий инверсионного спектра аммиака наибольшее значение имеет член

$$-\frac{6x\mu Q}{R^2 \cos^3 \theta} \quad (27)$$

в (26)⁴¹.

г) Диполь-квадрупольное взаимодействие. Электростатическое взаимодействие между молекулой с дипольным моментом μ_1 и возмущающей молекулой с квадрупольным моментом Q_2 определяется выражением

$$V_{\mu Q} = \frac{3}{4} \frac{\mu_1 Q_2}{R^4} [\cos \theta_1 (1 - 3 \cos^2 \theta_2) + 2 \cos \theta_2 \sin \theta_2 \sin \theta_1 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)], \quad (28)$$

причем углы определены таким же образом, как и в выражении (1).

Используя вышеприведенное выражение, Смит и Говард⁴² нашли объяснение уширению инверсионного спектра аммиака бездипольными линейными молекулами и получили разумные значения их квадрупольных моментов. Смит, Лакнер и Волкор⁴³ учитывали взаимодействие этого типа в дополнение к диполь-дипольному взаимодействию, рассмотренному в разделе II.2. Это позволило объяснить зависимость уширения в спектре линейных молекул OCS и BrCN, обусловленного собственным давлением, от J и I .

Б. УДАРНАЯ ТЕОРИЯ

1. Классическая теория ударного затухания

В классической теории процесс поглощения крайне прост*). Поглощающий атом заменяется гармоническим осциллятором частоты ω_0 . Обозначим частоту падающей световой волны посредством ω . Уравнение

*) Для оптически тонкого слоя форма линии излучения такая же, как и поглощения^{4, 44}.

движения осциллятора с зарядом e и массой m под действием электрического поля $E \cos \omega t$

$$m \left(\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega_0^2 x \right) = eE \cos \omega t \quad (29)$$

имеет решение ⁴⁵

$$x = \text{Re} \left\{ \frac{eE e^{i\omega t}}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} + C_1 e^{i\omega_0 t} + C_2 e^{-i\omega_0 t} \right\}. \quad (30)$$

Пусть столкновение имело место в момент $t - \theta$. Тогда амплитуды C_1 и C_2 определяются столкновением. Если длительность столкновения мала по сравнению с периодом колебаний во внешнем поле (адиабатическое приближение) ⁴⁵, амплитуды C_1 и C_2 можно определить по значениям x и dx/dt сразу после столкновения. Кроме того, столкновение можно считать настолько сильным, что молекула не помнит своей ориентации или других характеристик состояния перед столкновением (сильное столкновение). Используя это допущение, Лорентц ⁷ предположил также, что значения x и dx/dt после столкновения чисто случайны вследствие случайности столкновений. На самом деле, так как осцилляторы находятся в поле излучения, имеет место преимущественная ориентация осцилляторов после столкновения. Распределение осцилляторов по ориентациям, определяемое распределением Больцмана, не будет случайным. Функция Гамильтона для данной системы имеет вид

$$H(t) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 - e x E \cos \omega t, \quad p = m \frac{dx}{dt}. \quad (31)$$

Таким образом, согласно распределению Больцмана, среднее значение x после столкновения определяется выражением

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x \exp[-H(t-\theta)/kT] dx dp}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-H(t-\theta)/kT] dx dp} = \frac{2Ee \cos \omega(t-\theta)}{m\omega_0^2} \quad (32)$$

и

$$\bar{p} = 0 \quad \text{при} \quad t_0 = t - \theta; \quad (33)$$

\bar{x} и \bar{p} определяют значения C_1 и C_2 . Окончательно получим

$$x = \text{Re} \left[\frac{eE \exp[i\omega t]}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\omega}{\omega_0} \right) \exp[i(\omega_0 - \omega)\theta] - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\omega}{\omega_0} \right) \exp[-i(\omega_0 + \omega)\theta] \right\} + \frac{eE \exp[i\omega(t-\theta)]}{2m\omega_0^2} (\exp[i\omega_0\theta] + \right. \\ \left. + \exp[-i\omega_0\theta]) \right].$$

Здесь x надо усреднить по θ . В случае случайных столкновений, вероятность того, что время, прошедшее с момента столкновения, заключено в интервале $t - \theta - d\theta$; $t - \theta$, равна $e^{-\theta/\tau} d\theta/\tau$; τ — среднее время свободного пробега.

Усредняя по этому распределению от $\theta = 0$ до $\theta = \infty$, найдем, что x имеет вид

$$x = \text{Re} \left[\frac{eE \exp[i\omega t]}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \left\{ 1 - \frac{(\omega_0 + \omega) \frac{\omega}{\omega_0^2} \tau}{2 \left[\frac{1}{\tau} - i(\omega_0 - \omega) \right]} + \frac{(\omega_0 - \omega) \frac{\omega}{\omega_0^2} \tau}{2 \left[\frac{1}{\tau} + i(\omega_0 + \omega) \right]} \right\} \right]. \quad (34)$$

Записав выражение, стоящее в квадратных скобках в (34), в виде $Ee^{i\omega t}(x' - ix'')$, мы получим коэффициент поглощения α ⁴⁶ как функцию ω :

$$\alpha = \frac{4\pi N^a \omega \epsilon x''}{c} = \frac{2\pi N^a e^2}{mc} \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \left[\frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{1}{\tau^2}} + \frac{1}{(\omega_0 + \omega)^2 + \frac{1}{\tau^2}} \right]. \quad (35)$$

Этим выражением определяется форма линии поглощения. N^a — число поглощающих осцилляторов частоты ω_0 в 1 см³. В обычных условиях при $\omega_0 - \omega \ll \omega_0$ второй член пренебрежимо мал. Это имеет место в атомных спектрах или в случае резких линий. В микроволновом же спектре, где частота и ширина имеют один порядок величины, этим членом пренебрегать нельзя. С точностью до знака перед вторым членом лорентцевское приближение дает ту же формулу. Таким образом, теория Лорентца при малых частотах предсказывает нулевой эффект. В случае очень большой частоты осцилляций тепловое равновесие после столкновения не будет иметь места, так как фаза в течение столкновения может сильно осциллировать. В этом случае рассмотрение Лорентца может дать правильный результат. Недавно Бруин⁴⁷ пересмотрел теорию ударного уширения. Используя аналогию с теорией цепей, он дал представление $I(\omega)$ графически в комплексной плоскости.

Формула (35) позволяет легко перейти к квантовомеханическому выражению. Для этого достаточно каждому переходу $i \rightarrow j$ поставить в соответствие виртуальный классический осциллятор и согласно известному правилу (Борн⁴⁸) умножить величину e^2/m на силу осциллятора

$$f_{ij} = \frac{2m}{3\hbar e^2} \omega_{ij} |\mu_{ij}|^2.$$

Здесь μ_{ij} — матричный элемент дипольного момента, соответствующий радиационному переходу $i \rightarrow j$; ω_{ij} — частота излучения. Если интенсивность падающего излучения настолько мала, что не может повлиять на тепловое равновесие, заселенность обоих уровней N_i и N_j будет определяться бальцмановским распределением. Учитывая, что выражение (35) имеет место и для поглощения и для индуцированного излучения и $\omega_{ij} = -\omega_{ji}$, получим

$$\alpha_{ij}(\omega) = \frac{4\pi(N_i^e - N_j^e)}{3hc} \omega_{ij} |\mu_{ij}|^2 \left(\frac{\omega}{\omega_{ij}} \right)^2 \left(\frac{1}{(\omega_{ij} - \omega)^2 + \frac{1}{\tau^2}} + \frac{1}{(\omega_{ij} + \omega)^2 + \frac{1}{\tau^2}} \right), \quad (36a)$$

где индексы e обозначают равновесные значения, и

$$N_i^e - N_j^e = N_i^e [1 - \exp(-\hbar\omega_{ij}/kT)] \approx \begin{cases} \frac{\hbar\omega_{ij}}{kT} N_i^e & \text{для микроволнового спектра,} \\ N_i^e & \text{для видимой области спектра.} \end{cases}$$

Для плоскополяризованного излучения выражение (36a) надо помножить на 3. Переход $j \rightarrow i$ в выражении (36a) соответствует вынужденному излучению. Позднее Ван-Флек и Маргенау⁴⁴ показали, что для классического гармонического осциллятора и дебаевского ротатора форма линии поглощения и вынужденного излучения одна и та же, при условии, что распределение энергии подчиняется закону Рэлея — Джинса*). Они пока-

*) Влияние самопоглощения на форму линии обсуждается в работах^{49, 12}. Этот эффект необходимо учитывать при работе с дуговым разрядом или с пламенами.

зали также, что формулу Лорентца можно получить, сложив работы, производимые над молекулой электромагнитной волной за время между столкновениями и в течение столкновений. Карплус и Швингер⁵⁰ (см. также^{50a}) дали квантовомеханический вывод формулы Ван-Флека—Вейскоффа и обобщили ее на тот случай, когда интенсивность падающего излучения настолько велика, что частота индуцированных излучением переходов не является пренебрежимо малой по сравнению с частотой столкновений. При этом тепловое равновесие нарушается (в видимой области спектра необходимые для этого условия вряд ли возможны¹). Они обнаружили, что уширение линии поглощения при больших интенсивностях падающего потока связано не с изменением формы линии, а с зависящим от частоты изменением заселенности обеих уровней. Действительное поглощение определяется разностью истинного поглощения и вынужденного излучения, причем одинаковая для обоих процессов вероятность имеет частотную зависимость вида $1/[(\omega_{ij} - \omega)^2 + (1/\tau)^2]$. Зависимость от частоты разности заселенностей уровней может быть написана в виде

$$\bar{\rho}_{ii} - \bar{\rho}_{jj} = \frac{1}{\frac{1}{\tau} + \omega} (\rho_i^e - \rho_j^e),$$

где

$$\omega = \frac{1}{\hbar^2} |V_{ij}|^2 \frac{1}{(\omega_{ij} - \omega)^2 + \frac{1}{\tau^2}}.$$

$\bar{\rho}_{ii}$ — матричный элемент статистической матрицы (матрицы плотности) для уровня i , усредненный по θ ; ρ_i^e соответствует изолированной молекуле при температуре T ; V_{ij} — матричный элемент взаимодействия молекулы с полем излучения. Обозначив электрическое поле посредством $E \cos \omega t$ и индуцированный дипольный момент посредством μ , получим $V_{ij} = \mu_{ij} E$.

Для энергии, поглощаемой в единице объема в 1 сек., можно получить выражение

$$P_a = \frac{4\pi\omega P}{c\hbar} |\mu_{ij}|^2 \frac{\frac{1}{\tau} (N_i^e - N_j^e)}{(\omega_{ij} - \omega)^2 + \frac{1}{\tau^2} + \frac{8\pi P}{c\hbar^2} |\mu_{ij}|^2}. \quad (36b)$$

Здесь $P = \frac{E^2 c}{8\pi}$ — падающий поток энергии. Таким образом, при увеличении P имеет место эффект насыщения. В предельном случае полного насыщения

$$P_a = \frac{\hbar\omega}{2\tau} (N_i^e - N_j^e) \simeq \frac{\hbar^2\omega}{2\tau} \frac{\omega_{ij} N_j^e}{kT}. \quad (37)$$

Эффект насыщения наблюдался экспериментально в микроволновом спектре аммиака^{51, 179}.

Выражение для полуширины линии в соответствии с (35) может быть записано в виде

$$\Delta\omega_1 = \frac{2}{\tau} = 2\pi\rho^2\bar{v}N. \quad (38)$$

Здесь ρ — оптический радиус взаимодействия, определяемый законом взаимодействия, \bar{v} — среднее квадратичное значение относительной скорости, N — концентрация возмущающих частиц. В рассмотренном приближении сдвиг линии, очевидно, равен нулю. Для ударной теории характерна

линейная зависимость полуширины от N . В рамках проведенного рассмотрения нельзя точно учесть закон взаимодействия. Тем не менее по порядку величины ρ совпадает с радиусом действия межмолекулярных сил. Обычно оптические поперечники в 2–3 раза, а иногда и в 100 раз, превышают газокинетические⁴⁸ (см. таблицу III на стр. 439). Это обстоятельство облегчает теоретическое рассмотрение, так как позволяет считать траекторию возмущающей частицы линейной.

2. Метод Фурье-анализа в классической теории

Распределение интенсивности $I(\omega)$ в спектре осциллятора

$$x(t) = x_0 \exp \left[-i \int_0^t \omega(t') dt' \right], \quad (39)$$

частота которого меняется во времени вследствие столкновений, может быть получено разложением $x(t)$ в интеграл Фурье. Согласно классической механике интенсивность излучения линейного осциллятора с зарядом e равна $\frac{2e^2}{3c^3} \left(\frac{d^2x}{dt^2} \right)^2$. Учитывая, что Фурье-компонента ускорения есть Фурье-компонента от x , умноженная на $-\omega^2$, получим интенсивность в спектральном интервале $\omega, \omega + d\omega$:

$$I(\omega) d\omega = \frac{e^2 \omega^4}{3\pi c^3} x_0^2 \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left\{ -i \int_0^t \omega(t') dt' + i\omega t \right\} \right|^2 d\omega. \quad (40)$$

Такое же выражение было получено Вейскопфом в квазиклассическом приближении (метод Вентцеля—Крамерса—Бриллуэна), а затем в ряде работ^{52,53} и на основании более общего рассмотрения.

Из общего выражения (40) можно получить формулу, пригодную для конкретных вычислений, лишь сделав определенные предположения. Используя, например, предположение Лорентца о сильных столкновениях, можно получить (35). Другой метод вычисления (40) был развит Ленцем⁵⁴, Вейскопфом¹ и рядом других авторов⁵⁵. В основе этого метода лежит допущение, что уширение обусловлено сдвигом фазы колебаний осциллятора $\theta = \int \Delta\tau \Delta\omega(\tau) d\tau$ в момент столкновения. Предполагается также, что для уширения эффективны лишь такие столкновения, для которых θ больше некоторого критического значения — единицы в теории Вейскофа, $\frac{\pi}{2}$ или 1,1 в других работах. При лорентцевском рассмотрении интенсивность линии уменьшается с увеличением частоты столкновений $\frac{1}{\tau}$. В рамках же рассматриваемого механизма уширения уменьшение интенсивности не имеет места, так как столкновение не прекращает колебаний осциллятора, а лишь меняет его фазу. Это находится в согласии с многочисленными экспериментами.

Недостатком изложенного выше метода является неучет далеких пролетов, сопровождающихся сдвигом фазы θ , меньшим критического. Этот недостаток был устранен Рейнсбергом, Линдхольмом⁵⁶ и Фоли²². Перепишем, следуя Фоли, формулу (40) в виде

$$I(\omega) = \frac{e^2 \omega^4}{3\pi c^3} x_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \times \exp \left[-i \int_{t_1}^{t_2} \omega(t') dt' + i\omega(t_1 - t_2) \right]. \quad (41)$$

Подставив $t_1 - t_2 = \tau$, $t_2 = t_0$, получим

$$I(\omega) = \frac{2e^2\omega^4}{3\pi c^3} x_0^2 \operatorname{Re} \int_0^\infty d\tau \int_{-\infty}^\infty dt_0 \times \exp \left[-i \int_{t_0}^{t_0+\tau} \omega(t') dt' + i\omega\tau \right]. \quad (42)$$

Обозначим несмещенную частоту осциллятора посредством ω_0 и положим

$$\Delta\omega(t') = \omega(t') - \omega_0, \quad \Delta\omega = \omega - \omega_0. \quad (43)$$

Окончательно получим

$$I(\omega) = \frac{2e^2\omega^4}{3\pi c^3} x_0^2 \operatorname{Re} \int_0^\infty d\tau \int_{-\infty}^\infty dt_0 \exp \left[-i \int_{t_0}^{t_0+\tau} \Delta\omega(t') dt' + i\Delta\omega\tau \right]. \quad (44)$$

Интеграл в (44) есть не что иное, как фурье-компонента функции

$$\varphi(\tau) = \int_{-\infty}^\infty dt_0 \exp \left[-i \int_{t_0}^{t_0+\tau} \Delta\omega(t') dt' \right]. \quad (45)$$

$\int_{t_0}^{t_0+\tau} \Delta\omega(t') dt'$ представляет собой фазовый сдвиг на интервале времени t_0 , $t_0 + \tau$, а интегрирование по t_0 означает усреднение по всем возможным значениям t_0 . Поскольку длительность столкновения крайне мала, имеют место лишь парные столкновения, причем столкновения независимы. Поэтому можно положить

$$\exp \left(-i \int_{t_0}^{t_0+\tau} \Delta\omega(t') dt' \right) = \exp \left(-i \sum_{i=0}^n \Theta_i \right). \quad (46)$$

Выражение (46) должно быть усреднено ко всем n . Если среднее время между столкновениями есть τ_0 , то вероятность, что n столкновений имели

место за время τ , равна $(\tau/\tau_0)^n \left(\frac{e^{-\tau/\tau_0}}{n!} \right)$. Таким образом, мы заменим усреднение во времени t_0 усреднением по ансамблю. Обозначив вероятность, с которой фаза принимает значения в интервале Θ , $\Theta + d\Theta$, посредством $\rho(\Theta) d\Theta$, мы получим вместо (45)

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^n \left(\frac{e^{-\tau/\tau_0}}{n!} \right) \prod_{i=1}^n \int_{-\infty}^{\infty} d\Theta_i \rho(\Theta_i) e^{-i\Theta_i}. \quad (47)$$

Интегрирование проводится от $-\infty$ до ∞ , так как Θ может принимать любые значения в пределах этого интервала. Если траектория возмущающей частицы линейна, $\rho(\Theta)$ есть параметр столкновения (прицельное расстояние), для которого сдвиг фазы равен Θ . Входящий в (47) интеграл не зависит от индекса i , поэтому, введя обозначения

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} d\Theta \rho(\Theta) \cos(\Theta), \quad B = \int_{-\infty}^{\infty} d\Theta \rho(\Theta) \sin \Theta, \quad (48)$$

получим вместо (45)

$$\varphi(\tau) = \exp \left[\frac{A-iB}{\tau_0} \tau - \frac{\tau}{\tau_0} \right]. \quad (49)$$

Таким образом, выражение для распределения интенсивности принимает вид

$$I(\Delta\omega) = \frac{2\omega^4}{3\pi c^3} (ex_0)^2 \frac{\frac{1-A}{\tau_0}}{\left\{ \frac{1-A}{\tau_0} \right\}^2 + \left\{ \frac{B}{\tau_0} - \Delta\omega \right\}^2}. \quad (50)$$

Непосредственное вычисление функции корреляции (45) приводит к тому же результату^{6, 52}. Согласно (50) максимум линии смещается на величину $\Delta\omega = \frac{B}{\tau_0}$. Если $B > 0$, имеет место синий сдвиг, при $B < 0$ — красный. Полуширина линии равна $2(1-A)/\tau_0$, причем линия уширяется симметрично. Используя (48), (50), можно получить для полуширины линии и сдвига следующие выражения:

$$\left. \begin{aligned} \Delta\omega_{\frac{1}{2}} &= 2 \int \rho(\Theta) (1 - \cos \Theta) d\Theta / \tau_0, \\ \omega\Delta_m &= \int \rho(\Theta) \sin \Theta d\Theta / \tau_0. \end{aligned} \right\} \quad (51)$$

В том случае, когда положительные и отрицательные значения Θ равновероятны (это имеет, например, место при резонансном уширении), сдвиг линии равен нулю, так как $\sin \Theta$ — нечетная функция. Величина $\rho(\Theta) d\Theta / \tau_0$ есть число столкновений в единицу времени, для которых сдвиг фазы заключен в интервале $\Theta, \Theta + d\Theta$. Таким образом, и полуширина, и сдвиг линии пропорциональны плотности, или концентрации молекул. В целом ряде случаев для сдвига уровня, создаваемого возмущающей частицей на расстоянии R , можно воспользоваться простым выражением

$$\left(E_0 + \frac{\hbar\nu}{R^p} \right)_i.$$

Таким образом,

$$\Delta\omega(t') = \frac{\Delta\gamma}{R(t')^p}. \quad (52)$$

Здесь $\Delta\gamma$ — разность констант взаимодействия для начального и конечного состояний, участвующих в радиационном процессе. В случае линейной траектории $R = (\rho^2 + v^2 t'^2)^{\frac{1}{2}}$, используя (52), можно подсчитать сдвиг фазы (38)

$$\Theta = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta\gamma}{(\rho^2 + v^2 t'^2)^{p/2}} dt' = \left(\frac{\Delta\gamma}{v\rho^{p-1}} \right) \pi \Gamma(p-1) 2^{2-p} \left[\Gamma\left(\frac{p}{2}\right) \right]^{-2}. \quad (53)$$

Число столкновений с относительной скоростью v ; $v + dv$ и параметром столкновения ρ ; $\rho + d\rho$ согласно кинетической теории газов определяется выражением

$$\frac{\rho(\Theta) d(\Theta)}{\tau_0} = 8\pi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^3 dv \rho d\rho g N.$$

Здесь m — приведенная масса и N — концентрация молекул, g — вероятность нахождения молекулы в данном ротационном состоянии. Наличие этого множителя связано с тем, что взаимодействие различно для разных состояний возмущающей молекулы. Предполагается, конечно, что окончательное выражение должно быть просуммировано по всем возможным состояниям.

В случае взаимодействия $\sim 1/R^p$ полуширина и сдвиг линии равны

$$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = 2\pi^{\frac{p+3}{2p-2}} \left(\frac{kT}{2m}\right)^{\frac{p-3}{2p-2}} \Gamma\left(\frac{2p-3}{p-1}\right) \Gamma\left(\frac{p-3}{p-1}\right) \times \\ \times \left[\frac{\Gamma(p-1)}{\left\{\Gamma\left(\frac{p}{2}\right)\right\}^2} \right]^{\frac{2}{p-1}} \sin\left\{\frac{p-3}{2p-2}\pi\right\} <|\Delta\gamma|^{\frac{2}{p-1}} > N, \quad (54a)$$

$$\Delta\omega_m = \frac{1}{2} \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{p-1}\right) \Delta\omega_{\frac{1}{2}} \left\langle \frac{\Delta\gamma}{|\Delta\gamma|} \right\rangle. \quad (54b)$$

Эти выражения справедливы при $p > 2$, когда имеет место сходимость. Скобки $\langle \rangle$ означают усреднение по g . В ряде случаев величину $|\Delta\gamma|^{\frac{2}{p-1}}$ можно приближенно заменить среднеквадратичным значением. Для некоторых значений, имеющих наибольший интерес, выражения (54a) и (54b) дают

$$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = 2\pi^2 \langle |\Delta\gamma| \rangle N \quad \text{при } p=3, \quad (55)$$

$$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = 13,4 \left(\frac{kT}{2m}\right)^{\frac{1}{4}} \langle |\Delta\gamma|^{\frac{1}{2}} \rangle N \quad \text{при } p=5, \quad (56)$$

$$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = 12,9 \left(\frac{kT}{2m}\right)^{\frac{3}{10}} \langle |\Delta\gamma|^{\frac{2}{5}} \rangle N \quad \text{при } p=6. \quad (57)$$

Линдхольм⁵⁷ получил формулу, полностью эквивалентную (57). Интересно выяснить, при каких значениях Θ столкновения наиболее эффективно уширяют линию. В случае взаимодействия (52) $\rho(\Theta) = C\Theta^{\frac{1}{p-1}}$. В тех случаях, когда при всех столкновениях $\Theta > 0$, подынтегральное выражение в области $\Theta > 1$ осциллирует с медленно меняющейся амплитудой, принимая как положительные, так и отрицательные значения. Таким образом, эта область, соответствующая большим сдвигам фазы, дает очень малый вклад в $\Delta\omega_m$. Сдвиг линии определяется столкновениями с $\Theta < 1$. Эти столкновения полностью опускались из рассмотрения Вейскопфом¹ и рядом других авторов^{54,55} как неэффективные для уширения. С другой стороны, область $\Theta > 1$ согласно (51) дает основной вклад в $\Delta\omega_{\frac{1}{2}}$, так как в этом случае подынтегральное выражение не меняет знака, оставаясь положительным во всей области интегрирования. В свете сказанного становится ясным физический смысл механизма уширения Вейскопфа¹ и других^{54,55}, опирающихся на представление о критическом эффективном сдвиге фазы.

Следует отметить, что возникают сомнения относительно правильности учета в рамках развитой теории больших фазовых сдвигов. Анализ показывает⁵⁸ (см. также³⁷), что сильные столкновения, сопровождающиеся большими сдвигами фазы, лучше описываются в рамках статистической теории, излагаемой в разделе II В. Теория, излагаемая в настоящем разделе, хорошо описывает центр линии⁵⁴.

В тех случаях, когда для всех столкновений величина $\Delta\gamma$ одного знака, из выражений (54) следует соотношение Фоли

$$\frac{\Delta\omega_{\frac{1}{2}}}{|\Delta\omega_m|} = 2 \operatorname{ctg}\left(\frac{\pi}{p-1}\right). \quad (58)$$

Это соотношение применимо в случае ван-дер-ваальсовского взаимодействия тяжелых атомов с атомами и молекулами постороннего газа. Хотя наблюдаемые значения полуширины и сдвига меняются в широких пределах, величина ρ , как это показал Фоли²², близка к 6 (см. таблицу III на стр. 439). Тем не менее в целом ряде случаев в молекулярных спектрах соотношение (58) не выполняется. Выражения (54а) и (54б) оказались в хорошем согласии с экспериментом при малых давлениях, когда закон взаимодействия сравнительно хорошо известен. В случае атомного спектра непосредственная проверка выражений (54) затруднена. Легче проверить линейную зависимость от N и соотношение (58).

3. Метод фурье-анализа в квантовой механической теории

В предыдущем разделе было показано, что метод фурье-анализа позволяет учесть как близкие, так и дальние пролеты и одновременно с уширением линии получить и сдвиг. Таким образом устраняется основной недостаток теории Вейскопфа — произвольное введение эффективного радиуса взаимодействия. Все рассмотрение, однако, проводилось выше в адиабатическом приближении, т. е. в предположении, что столкновения не меняют амплитуду осциллятора. В тех случаях, когда ротационное расщепление мало по сравнению с тепловой энергией, столкновения могут индуцировать переходы между уровнями (переориентация молекул) даже при условии, что длительность столкновений очень мала. Амплитуда осциллятора при этом будет меняться. Вследствие этого эффекта результаты старой теории Лорентца находятся в противоречии с релаксационной теорией диэлектриков Дебая^{62,63} (см. раздел II Б.1). Это было показано в работах Спитцера⁵⁹, Ван-Флека и Вейскопфа⁴⁵, Фрелиха⁶⁰ и Гросса⁶¹. В отличие от изложенной выше теории, релаксационная теория дает уширение спектральных линий в предельном случае нулевой частоты. Таким образом, возникает необходимость существенного обобщения теории.

Отправным пунктом может служить квантовая теория излучения. Именно так теория уширения строилась в работах Линдхольма⁵⁷, Фоли²², Андерсона^{52,54}, Мицусимы³⁷, Карплюса и Швингера⁵⁰, Лесли⁶⁵ и Блума и Маргенау⁶⁶. Молекулярное движение обычно рассматривается классически, так как эффективные радиусы взаимодействия во всех случаях, за исключением, быть может, He, значительно превышают длину волны де-Бройля. В этом приближении координаты взаимодействующих молекул являются заданными функциями времени; поэтому возмущение также может считаться известной функцией времени. Все дальнейшее изложение будет основываться на этом классическом приближении. Сначала мы получим общую формулу для формы линии, а затем детально рассмотрим случай малых давлений, когда можно пренебречь множественными столкновениями.

Обозначим посредством H_0 , φ_m — гамильтониан и собственные функции изолированной молекулы, $F(t)$ — взаимодействие с излучением и $C(t)$ — возмущение, обусловленное взаимодействием. Таким образом,

$$H(t) = C(t) + F(t). \quad (59)$$

Мицусима³⁷, используя метод Фоли, нашел решение уравнения Шредингера, соответствующее (59) в адиабатическом приближении (столкновения не индуцируют переходов между стационарными состояниями). Более общее решение было дано Блумом и Маргенау⁶⁶.

Волновые функции Φ_i , удовлетворяющие уравнению Шредингера $i\hbar \frac{\partial \Phi_i}{\partial t} = [H_0 + C(t)] \Phi_i$, можно представить в виде разложения по φ_m

$$\Phi_i(t) = \sum_m U_{mi}(t) \varphi_m. \quad (60)$$

В начальный момент t_0 $\Phi_i(t_0) = \varphi_i$, т. е. $U(t_0) = 1$. Поскольку функции $\Phi_i(t)$ ортогональны и образуют полную систему, собственные функции гамильтониана (59) в свою очередь могут быть представлены в виде $\Psi = \sum_i a_i(t) \Phi_i(t)$; $a_i(t)$ — амплитуда вероятности состояния Φ_i . Заселенность уровня i в момент времени t определяется величиной $\rho_i(t) = a_i^*(t) a_i(t)$. Амплитуды вероятности a_i определяют переходы, обусловленные взаимодействием с излучением, и удовлетворяют уравнению

$$\frac{i\hbar da_k}{dt} = \sum_i F_{ki} a_i, \quad (61)$$

где

$$F_{ki} = \int \Phi_k^* F \Phi_i dv.$$

Увеличение заселенности уровня k вследствие поглощения зависит от величины $|F_{ki}|^2$ и заселенности уровня i . Кроме того, может иметь место вынужденное излучение, приводящее к уменьшению $\rho_k(t)$. Таким образом,

$$\rho_k(t) = \rho_k(t_0) + \sum_i \rho_i(t_0) \left| (i\hbar)^{-1} \int_{t_0}^t F_{ki} dt \right|^2 - \sum_i \rho_k(t_0) \left| (i\hbar)^{-1} \int_{t_0}^t F_{ki} dt \right|^2.$$

Матричные элементы F_{ki} можно представить в виде

$$F_{ki} = \sum_{ml} U_{mk}^* U_{li} \int \varphi_m^* F \varphi_l dv.$$

В дипольном приближении взаимодействие молекулы с полем излучения равно $F(t) = -\mathbf{E}\mu \cos(\omega t + \alpha)$. Положив $\mathbf{E}\mu = E\mu \cos \theta$ и усреднив по всем возможным значениям угла θ и произвольной фазы α , получим

$$\rho_k(\infty) - \rho_k = \frac{E^2}{12\hbar^2} \sum_i (\rho_i - \rho_k) \left\{ \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt \mu_{ki}(t) e^{i\omega t} \right|^2 + \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt \mu_{ki}(t) e^{-i\omega t} \right|^2 \right\}, \quad (62)$$

где

$$\mu_{ki}(t) = \sum_{ml} U_{mk}^*(t) U_{li}(t) \int \varphi_m^* \mu \varphi_l dv. \quad (63)$$

Распределение интенсивности теперь может быть записано в виде

$$I(\omega) = \hbar\omega (\rho_k(\infty) - \rho_k) = \frac{2\pi\omega I_0(\omega)}{3\hbar c} \sum_i (\rho_i - \rho_k) \left\{ \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt \mu_{ki}(t) e^{i\omega t} \right|^2 + \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt \mu_{ki}(t) e^{-i\omega t} \right|^2 \right\}. \quad (64)$$

Здесь $I_0(\omega)$ — интенсивность падающего излучения. Выражение (64) можно также получить, вычислив работу, производимую падающей световой волной⁶⁶.

Если взаимодействие $C(t)$ отсутствует, то $\mu_{ki}(t) = \mu_{ki}(0) e^{i\omega_{ki}t}$, где $\omega_{ki} = \frac{E_k - E_i}{\hbar}$. Приблизительно это выражение для $\mu_{ki}(t)$ можно сохранить и в случае слабого взаимодействия $C(t)$. Поэтому подынтегральное

выражение в первом члене выражения (64) содержит экспоненциальный множитель $e^{i(\omega_{ki}+\omega)t}$ и во втором — $e^{i(\omega_{ki}-\omega)t}$. Если $E_k > E_i$, второй член содержит случай резонанса, поэтому первым можно пренебречь; в противном случае — наоборот. В случае $E_k > E_i$

$$\rho_i \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt \mu_{ki}(t) e^{-i\omega t} \right|^2 \quad (65)$$

соответствует поглощению, а

$$-\rho_k \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt \mu_{ki}(t) e^{-i\omega t} \right|^2 \quad (66)$$

— вынужденному излучению. Таким образом, задача сводится к нахождению дипольного момента $\mu_{ki}(t)$. Выражение (63), как это хорошо известно, можно записать в операторной форме⁶⁸

$$\mu(t) = U^{-1}(t) \mu(t_0) U(t), \quad (67)$$

где U унитарно и удовлетворяет уравнениям:

$$\frac{i\hbar dU}{dt} = (H_0 + C(t)) U \quad (68)$$

и

$$U(t_0) = 1.$$

Положив $U(t) = \exp \frac{H_0 t}{i\hbar} T(t)$, где $T(t)$ унитарно, получим

$$\frac{i\hbar dT}{dt} = C'(t) T(t), \quad (69)$$

причем

$$C'(t) = \exp \left(-\frac{H_0 t}{i\hbar} \right) C(t) \exp \left(\frac{H_0 t}{i\hbar} \right).$$

Матричный элемент оператора $C'(t)$ имеет вид

$$C_{mm'}(t) = C(t)_{nim'} \exp \left[(E_{m'} - E_m) \frac{t}{i\hbar} \right]. \quad (70)$$

Поэтому

$$\mu_{ki}(t) = \sum_{ml} (T(t)_{km}^{-1}) \exp(-i\omega_{ml}t) \mu_{ml}(t_0) (T(t)_{li}). \quad (71)$$

Диагональные матричные элементы $T(t)$ определяют сдвиги фазы $\mu(t)$, обусловленные столкновениями (возмущение $C(t)$), в то время как недиагональные элементы, вернее, квадраты их абсолютных величин, дают вероятности переходов, индуцированных столкновениями.

Операторы C' в различные моменты времени $C'(t_1)$ и $C'(t_2)$ не коммутируют. Это является следствием некоммутативности операторов $C(t)$ и H_0 . Тем не менее, в тех случаях, когда $C(t)$ диагонально или может быть простым образом диагонализировано (например, в случае ван-дер-ваальсовых сил введением эффективного гамильтониана взаимодействия, имеющего отличные от нуля диагональные матричные элементы), уравнение (69) легко интегрируется

$$T_{kk}(t) = \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_0^t C_{kk}(t') dt' \right]. \quad (72)$$

Таким образом, (71) дает

$$\rho_{hi}(t) = \rho_{hi}(t_0) \left\{ -i\omega_{hi}t - \frac{1}{i\hbar} \left(\int C_{hk}(t') dt' - \int C_{ii}(t') dt' \right) \right\}. \quad (73)$$

Подставив (73) в (65) и предположив, что ρ_k в (66) пренебрежимо мало, получим формулу (40) классической теории для поглощения. Член

$$\frac{1}{\hbar} \left(\int C_{hk}(t') dt' - \int C_{ii}(t') dt' \right)$$

в (73) эквивалентен сдвигу фазы при столкновении (53). В случае парных столкновений, предположив линейность траектории, получим для (72)

$$T_{hk}(\rho) = \exp \left[-i \int_{-\infty}^{\infty} C_{hk}(\rho^2 + v^2 t'^2)^{\frac{1}{2}} / \hbar dt' \right], \quad (74)$$

где ρ — параметр столкновения. В общем случае T может являться функцией ρ и угловых переменных. Однако случайность столкновений в среднем приводит к изотропии; поэтому можно ограничиться учетом зависимости от ρ . Выражение (65) с учетом (73) эквивалентно теории, основанной на методе фурье-анализа. Константа $\Delta\gamma$, входящая в выражение (52), может быть получена из гамильтониана взаимодействия $C(t)$. Таким образом, $\Delta\omega_{\frac{1}{2}}$ и $\Delta\omega_m$ могут быть вычислены по формуле (54). Возмуще-

ние $C(t)$ создается тепловым движением возмущающих частиц. Оно не может, по этой причине, превышать среднюю энергию теплового движения на одну частицу (порядка kT). Поэтому уширения $\hbar\Delta\omega > kT$ не охватываются настоящим рассмотрением.

Изложенное выше можно обобщить, включив в рассмотрение и недиагональные матричные элементы взаимодействия. Диагонализируем $C'(t)$ при помощи унитарного преобразования A

$$AC'(t)A^{-1} = V_{ij}\delta_{ij}. \quad (75)$$

Применяя то же преобразование к уравнению (69), получим

$$i\hbar A \frac{dT}{dt} A^{-1} = V_{ij}\delta_{ij}AT(t)A^{-1}.$$

Если членом, содержащим $\frac{dA}{dt}$, пренебречь, считая тепловое движение медленным, то

$$T(t) = A^{-1} \left\{ \exp \frac{1}{i\hbar} \int V_{ij} dt \right\} \delta_{ij}A. \quad (76)$$

Выражения (65), (71) и (76) позволяют получить распределение интенсивности. Может оказаться, что матрицу преобразования A трудно вычислить в явном виде. В этом случае может быть развит метод последовательных приближений⁵², в рамках которого, при условии малости интеграла

$$\int_{-\infty}^{\infty} C'_{mm'}(\rho^2 + v^2 t'^2) / \hbar dt' = P_{mm'}(\rho), \quad (77)$$

имеет место разложение

$$T_{mm'}(\rho) = \delta_{mm'} - iP_{mm'}(\rho) + P_{mm'}^2(\rho)/2 - \dots \quad (78)$$

Поскольку столкновения независимы, оператор $T(\rho)$ действует независимо

на вырожденные состояния (m, m', m'', m''') , относящиеся к начальному (k) и конечному (i) уровням. Если за время τ имели место n столкновений, вместо выражения (67) получим

$$\mu_{ik}^i(t_0 + \tau) = T_i^{-1}(\rho_n) T_i^{-1}(\rho_{n-1}) \dots T_i^{-1}(\rho_1) \mu_{ik}^i(t_0) T_k(\rho_1) \dots T_k(\rho_n),$$

где $\mu' = \exp\left(-\frac{H_0 t}{i\hbar}\right) \mu \exp\left(\frac{H_0 t}{i\hbar}\right)$. Это выражение легко переписать с учетом вырождения

$$\mu_{ik}^i(t_0 + \tau)_{m'm} = \sum_{m''m'''} \left\{ \prod_i T_i^{-1}(\rho_j) \right\}_{m'm''} \mu_{ik}^i(t_0)_{m''m'''} \left\{ \prod_j T_k(\rho_j) \right\}_{m''m}. \quad (79)$$

Следствие изотропии эффекта столкновений $\mu_{ik}^i(t_0 + \tau)$ и $\mu_{ik}^i(t_0)$ преобразуются одинаковым образом при вращении системы координат. Поэтому

$$\mu_{ik}^i(t_0 + \tau)_{m'm} = \mu_{ik}^i(t_0)_{m'm} F(\tau), \quad (80)$$

где $F(\tau)$ — скалярная функция.

Если воспользоваться тем же методом, который был использован при выводе (42), то, исходя из (65), можно получить

$$I_{ki}(\omega) = \rho_i \int d\tau e^{i(\omega - \omega_{ki})\tau} \varphi_{ki}(\tau), \quad (81)$$

где

$$\varphi_{ki}(\tau) = \left\langle \sum_{m'} \mu_{ki}^{*i}(t_0)_{mm'} \mu_{ik}^i(t_0 + \tau)_{m'm} \right\rangle. \quad (81a)$$

Фигурные скобки в (81a) означают усреднение по t_0 . Выражения (45) и (81a) эквивалентны. Если интервал времени $d\tau$ мал по сравнению с длительностью столкновения, соответствующего оператору $T(\rho)$, то

$$\begin{aligned} \delta\varphi_{ki}(\tau) &= \varphi_{ki}(\tau + d\tau) - \varphi_{ki}(\tau) = \left\langle \sum_{m'm''m'''} \mu_{ki}^{*i}(t_0)_{mm'} \times \right. \\ &\quad \times [T_i^{-1}(\rho)_{m'm''} \mu_{ik}^i(t_0)_{m''m'''} T_k(\rho)_{m''m} - \mu_{ki}^i(t_0)_{m'm}] F(\tau) \left. \right\rangle. \end{aligned} \quad (82)$$

С другой стороны, выражение (80) даст

$$\delta\varphi_{ki}(\tau) = \left\langle \sum_{m'} \mu_{ki}^{*i}(t_0)_{mm'} \mu_{ik}^i(t_0)_{m'm} dF(\tau) \right\rangle. \quad (83)$$

Таким образом,

$$\frac{dF(\tau)}{d\tau} = \left\langle \frac{\sum_{m'm''m'''} \mu_{ki}^{*i}(t_0)_{mm'} T_i^{-1}(\rho)_{m'm''} \mu_{ik}^i(t_0)_{m''m'''} T_k(\rho)_{m''m}}{\sum_{m'} \mu_{ki}^{*i}(t_0)_{mm'} \mu_{ik}^i(t_0)_{m'm}} - 1 \right\rangle F(\tau).$$

Усреднение по t_0 заменено усреднением по ρ . Вероятность того, что за время $d\tau$ имело место столкновение с параметром столкновения ρ , равна $Nv d\tau \cdot 2\pi\rho \cdot d\rho$, где N — концентрация возмущающих частиц и v — средняя скорость. Поэтому

$$\frac{dF(\tau)}{d\tau} = -Nv d\tau F(\tau) \int 2\pi\rho d\rho S(\rho), \quad (84)$$

где

$$S(\rho) = 1 - \frac{\sum_{m'm''m'''} \mu_{ki}^{*i}(t_0)_{mm'} T_i^{-1}(\rho)_{m'm''} \mu_{ik}^i(t_0)_{m''m'''} T_k(\rho)_{m''m}}{\sum_{m'} \mu_{ki}^{*i}(t_0)_{mm'} \mu_{ik}^i(t_0)_{m'm}}.$$

Таким образом, функция корреляции φ_{ki} определяется выражением

$$\varphi_{ki}(\tau) = \sum_{m'} \mu_{ki}^{\prime*}(t_0)_{mm'} \mu_{ik}'(t_0) \exp(-N\nu\sigma\tau),$$

где посредством σ обозначено сечение столкновения, определяемое интегралом в (84) (σ комплексно). На основании результатов предыдущего раздела можно заключить, что сдвиг линии и ее полуширина определяются соответственно мнимой и действительной частями величины $(N\nu(1-\sigma))$. Поперечное сечение σ представляет собой среднее значение парциального поперечного сечения $\sigma(J_2)$, соответствующего определенному ротационному состоянию J_2 возмущающей молекулы (эта молекула отмечается индексом 2)

$$\sigma = \sum_{J_2} B(J_2) \sigma(J_2). \quad (85)$$

$B(J_2)$ — бoльцмановский фактор, определяющий заселенность уровня J_2 . Выражение (85) предполагает отсутствие переходов между состояниями молекулы 2, за исключением, быть может, переходов между вырожденными состояниями или переходов, связанных с резонансным взаимодействием с молекулой 1. Поскольку гамильтониан $C'(t)$ зависит от J_2 , сечение $\sigma(J_2)$ усредняется по всем возможным состояниям M_2 , относящимся к данному уровню J_2 (M_2 может быть, например, магнитным квантовым числом)

$$S(\rho, J_2) = 1 - \frac{\sum_i \mu_{ki}^{\prime*}(t_0)_{mm'} T_i^{-1}(\rho)_{m'm}^{J_2} \mu_{ik}'(t_0)_{m'm''} T_k(\rho)_{m''m}^{J_2}}{(2J_2+1) \sum_{m'} \mu_{ki}^{\prime*}(t_0)_{mm'} \mu_{ik}'(t_0)_{m'm}}. \quad (86)$$

При вычислении S необходимо использовать разложение (78). Оказалось, что нулевое приближение S по $P(\rho)$ обращается в нуль. Член первого порядка после усреднения по вырожденным состояниям m (индексы m_k и m_i относятся соответственно к уровням k и i поглощающей молекулы) имеет вид

$$S_1(\rho, J_2) = i \left[\sum_{m_k M_2} \frac{(k, m_k, J_2, M_2 | P | k, m_k, J_2, M_2)}{(2J_k+1)(2J_2+1)} - \sum_{m_i M_2} \frac{(i, m_i, J_2, M_2 | P | i, m_i, J_2, M_2)}{(2J_i+1)(2J_2+1)} \right]. \quad (87)$$

Поскольку (87) чисто мнимо, S_1 дает вклад в сдвиг линии. За уширение ответственны члены второго порядка. Один из двух возможных членов второго порядка, обозначаемый Андерсоном посредством $(S_2)_{\text{outer}}$, определяется следующим выражением:

$$S_2(\rho, J_2)_{\text{outer}} = \frac{1}{2} \left[\sum_{m_k M_2} \frac{(k, m_k, J_2, M_2 | P^2 | k, m_k, J_2, M_2)}{(2J_k+1)(2J_2+1)} + \sum_{m_i M_2} \frac{(i, m_i, J_2, M_2 | P^2 | i, m_i, J_2, M_2)}{(2J_i+1)(2J_2+1)} \right]. \quad (88)$$

Здесь $2J_k+1$ — статистический вес уровня k . Второй член $S_2(\rho, J_2)_{\text{middle}}$ очень сложен. Вычисление его связано с большими трудностями. В тех случаях, однако, когда поглощающая молекула имеет постоянный дипольный момент, этот член обращается в нуль. При малых ρ разложение (78) неприменимо. Этому случаю сильных столкновений соответствует максимум S , $S=1$ (мнимая часть равна нулю).

При вычислении (87) и (88) приходится иметь дело с матричными элементами следующего типа:

$$\begin{aligned} \langle \alpha | P | \beta \rangle &= \langle k, m_k, J_2, M_2 | P | k', m'_k, J'_2, M'_2 \rangle = \\ &= \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega_{\alpha\beta} t) \langle \alpha | C(t) | \beta \rangle dt, \end{aligned} \quad (89)$$

где

$$\omega_{\alpha\beta} = \frac{E(\alpha) - E(\beta)}{\hbar} = \frac{E(k) + E(J_2) - E(k') - E(J'_2)}{\hbar}.$$

$E(k)$ — энергия поглощающей молекулы в начальном состоянии. Из (89) следует, что наибольший вклад в S дают такие матричные элементы $\langle \alpha | P | \beta \rangle$, для которых $\omega_{\alpha\beta} = 0$ (резонансный случай).

В. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

1. Классическая статистическая теория

Как будет видно из дальнейшего, в ряде случаев эксперимент не дает характерной для развитой выше теории линейной зависимости полуширины от концентрации. Расхождение теории и эксперимента обнаруживается особенно отчетливо при больших плотностях, когда основную роль начинает играть множественное взаимодействие. В первом приближении пренебрегаем движением молекул. Тогда молекула, находящаяся в точке x конфигурационного пространства, будет излучать частоту $[V_b(x) - V_a(x)]/\hbar$; $V_b(x)$ и $V_a(x)$ — энергии молекулы соответственно в начальном и конечном состояниях. Интенсивность в частотном интервале $d\omega$ пропорциональна вероятности такой конфигурации возмущающих частиц, которая соответствует $V(x)$. Подобный подход к задаче уширения спектральных линий был развит сначала Хольцмарком⁶⁹ применительно к штарковскому уширению в ионизованном или дипольном газе (см. также^{70, 53}) и позднее Куном⁷¹ и Маргёнау^{2, 72, 73}. Энергия $V(x)$ излучающей молекулы складывается из энергии изолированной молекулы E_0 и энергии ее взаимодействия со всеми окружающими молекулами. Таким образом, $V(x)$ есть функция координат всех возмущающих молекул. В предположении аддитивности взаимодействия $V(x)$ определяется выражением

$$V(x) = E_0 + \sum_i \hbar \gamma R_i^{-p} U(\xi_i),$$

где R_i — расстояние до i -й возмущающей молекулы; посредством ξ_i обозначена совокупность угловых и спиновых переменных и γ — константа взаимодействия. Как правило, взаимодействие значительно больше в возбужденном состоянии, чем в основном. Будем определять теперь сдвиг частоты от невозмущенного значения ω_0 не соотношением (52), а соотношением

$$\Delta\omega = \sum_i \gamma R_i^{-p} U(\xi_i), \quad (90)$$

считая, что γ отлично от нуля лишь для возбужденного состояния. Распределение интенсивности будет определяться вероятностью $I(\Delta\omega)$ того, что в присутствии n возмущающих частиц потенциальная энергия

$$\sum_{i=1}^n \gamma R_i^{-p} U(\xi_i)$$

равна $\Delta\omega$. Эта вероятность может быть подсчитана методом Маркова⁷⁴. Другой метод вычислений основан на том, что вероятность $I(\Delta\omega)$ пропорциональна времени, в течение которого излучается частота $\Delta\omega$. Предположив, что возмущающие частицы покоятся, можно свести вычисление $I(\Delta\omega)$ к фурье-разложению

$$\exp\left(i\sum_{i=1}^n \gamma R_i^{-p} U(\xi_i) t\right). \quad (91)$$

Таким образом,

$$I(\Delta\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(i\sum_{i=1}^n \gamma R_i^{-p} U(\xi_i) t - i\Delta\omega t\right) dt. \quad (92)$$

Выражение (92) было получено в рамках сделанных выше предположений в качестве предельного случая из (81)⁷⁵. Эта формула для $I(\Delta\omega)$ должна быть усреднена по всем возможным значениям R_i и ξ_i .

Фактор $U(\xi)$ очень часто принимает лишь два значения $+1$ и -1 , причем с равной вероятностью (Маргенау⁷³). Поэтому функция распределения R_i и ξ_i имеет вид

$$p(R_i) dR_i = \frac{3R_i^2 dR_i}{R_0^3}, \quad p(\xi_i) d\xi_i = \frac{1}{2} d\xi_i.$$

Здесь $\frac{4\pi R_0^3}{3}$ — объем, занимаемый газом. Таким образом,

$$I(\Delta\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\Delta\omega t} A_n(t) dt, \quad (93)$$

где

$$A_n(t) = \left\{ \int_{-1}^1 p(\xi) d\xi \int_0^R p(R) dR \exp[i\gamma R^{-p} U(\xi) t] \right\}^n.$$

$A_n(t)$ может быть непосредственно вычислено. Окончательно получим

$$I(\Delta\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \exp(-Ng_x t^{\frac{3}{p}}) \cos \Delta\omega t dt \quad p > \frac{3}{2}. \quad (94)$$

N — концентрация возмущающих частиц и

$$g_p = \frac{4\pi}{3} \gamma^{\frac{3}{p}} \sin \left[\left(1 - \frac{3}{p}\right) \frac{\pi}{2} \right] \Gamma \left(1 - \frac{3}{p}\right).$$

Легко видеть, что вследствие сделанных предположений о виде $U(\xi)$ распределение интенсивности (93) симметрично относительно несмещенной частоты ω_0 . Интенсивность в максимуме линии, при $\Delta\omega = 0$, равна

$$I(0) = \left(\frac{p}{3\pi}\right) \Gamma\left(\frac{p}{3}\right) (Ng_p)^{\frac{p}{3}},$$

т. е. убывает с ростом N как $N^{-\frac{p}{3}}$ (с учетом нормировки $I(\Delta\omega)$). Это показывает, что в отличие от (54а) полуширина приблизительно пропорциональна $N^{\frac{p}{3}}$. Для больших значений $\Delta\omega$ $I(\Delta\omega) \sim \Delta\omega^{-1-\frac{3}{p}}$. Таким образом, в крыле линии интенсивность спадает как $\Delta\omega^{-1-\frac{3}{p}}$. Этот результат

сохраняется и в приближении парных столкновений, что легко увидеть из (94), положив $N=1$. Из простых наглядных соображений очевидно, что за большие значения $\Delta\omega$ ответственны взаимодействия на малых расстояниях, т. е. сильные парные столкновения.

Хольштейн показал⁵⁸, что для больших значений $\Delta\omega$ формула (40) переходит в формулу статистической теории. Таким образом, распределение интенсивности в крыльях линии определяется статистической теорией.

Встречаются и такие типы взаимодействий, которые не меняют знака при изменении знака ξ . Примером может служить взаимодействие бездипольных сферически симметричных молекул. В этом случае $U(\xi)=1$ и вся линия располагается с одной стороны от ω_0 . Из (93) при этом следует

$$I(\Delta\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \exp(-Ng't^{\frac{3}{p}}) \cos(\Delta\omega t + Ng''t^{\frac{3}{p}}) dt, \quad (95)$$

где

$$g' + ig'' = i \frac{4\pi}{3} \gamma^{\frac{3}{p}} \int_0^{\infty} \rho^{-\frac{3}{p}} e^{i\rho} d\rho.$$

Для ван-дер-ваальсовского взаимодействия $p=6$, $\gamma < 0$ и $g=g''$, как было показано Маргенау^{2, 72}

$$I(\Delta\omega) = \begin{cases} 0, & \text{если } \Delta\omega < 0 \\ \frac{2\pi}{3} |\gamma|^{\frac{1}{2}} N \Delta\omega^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{4\pi}{9} |\gamma| \frac{N^2}{\Delta\omega}\right), & \text{если } \Delta\omega > 0. \end{cases} \quad (96)$$

Для полуширины и сдвига имеют место соотношения

$$\Delta\omega_m = -\left(\frac{2}{3}\pi\right)^3 |\gamma| N^2 \quad (\text{красный сдвиг}), \quad (97)$$

$$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = 0,822\pi^3 |\gamma| N^2. \quad (98)$$

Используя эти соотношения, можно получить константы ван-дер-ваальсовского взаимодействия для возбужденных состояний. Надо отметить, что соотношение (96) может оказаться неприменимым к большим $\Delta\omega$, т. е. сильным столкновениям, так как оно основано на предположении о взаимодействии типа R^{-6} .

Для больших значений $\Delta\omega$ (96) дает

$$I(\Delta\omega) \sim \Delta\omega^{-\frac{3}{2}}. \quad (99)$$

Это совпадает с распределением Куна для крыла линии. Распределение интенсивности такого типа наблюдалось Куном⁷⁶ в случае уширения линии Hg 2357 Å под действием газов Ar и Hg, Румкорфом⁷⁷, использовавшим в качестве возмущающего газа N₂, O₂, CO₂ и Ar, и Минковским^{77а} для D-линий Na, уширенных Ar. Аналогичные результаты были получены для D-линий Na в ацетиленовом пламени Хулдтом и Кноллом¹². Вместе с тем в ряде случаев контур крыла линии оказывается более сложным^{78, 79}. Вопрос о применимости выражения (99) обсуждался Линдхольмом⁵⁷, Хольштейном⁵⁸ и Андерсоном⁷⁵. Хольштейн и Андер-

сон получили для распределения интенсивности в крыле в случае взаимодействия $\Delta\omega = \frac{\gamma}{R^p}$ следующее выражение

$$I(\omega) = \frac{4\pi N \gamma^{\frac{3}{p}}}{p \Delta\omega^{1+\frac{3}{p}}} \left\{ 1 - \frac{p}{36} \left(1 + \frac{1}{2p} \right) \left(1 - \frac{1}{p^2} \right) \frac{v^2}{\Delta\omega^{\frac{2}{p}} \gamma^{\frac{2}{p}}} \right\}. \quad (100)$$

Таким образом, (99) справедливо, когда $\Delta\omega \gg v^{\frac{p}{p-1}} \gamma^{-\frac{1}{p-1}}$.

С другой стороны, для $\Delta\omega \ll v^{\frac{p}{p-1}} \gamma^{-\frac{1}{p-1}}$ (в центре линии) применима ударная теория⁵⁹. Условие применимости статистической теории можно записать, как это было показано Маргенау⁸⁰, в виде $T\Delta\omega \gg 1$, где T примерно равно $\frac{p}{v}$, p — параметр столкновения, поскольку $\Delta\omega_{1/2}$ (статистическая) $\simeq \gamma N^{p/3} \sim \frac{\gamma}{\rho^p}$.

Результаты последних экспериментальных работ⁸¹⁻⁸⁶ по уширению при давлениях в несколько сотен атмосфер показали недостаточность изложенной выше теории. Выражение (90) не дает изменения направления сдвига при высоких давлениях, которое наблюдалось в ряде случаев (см. ниже рис. 3). Бержеон, Робин и Водар⁸⁷ предложили при выводе формулы Маргенау (93) учитывать наряду с дальнедействующим взаимодействием (90) также силы отталкивания на близких расстояниях. Используя в качестве энергии взаимодействия потенциал Ленарда — Джонса и предполагая аддитивность взаимодействия, они провели численное вычисление контура линии. Хотя таким образом и удалось получить несколько лучшее согласие с экспериментом, ситуация остается неясной, так как характер взаимодействия на малых расстояниях недостаточно известен. Вполне вероятно, что аддитивность не имеет места⁸⁸. Вместе с тем, для объяснения природы полос поглощения (см. раздел III. В), появляющихся с синей стороны спектральных линий, приходится учитывать взаимодействие на очень малых расстояниях^{89, 147, 148, 149}.

Кроме того, недавние исследования штарковского уширения линий в спектрах поглощения некоторых звездных атмосфер⁹⁰ и в ударных трубках⁹¹ показали недостаточность теории Хольтцмарка. Делались попытки объяснить расхождение теории и эксперимента дебай-хюккелевской экранировкой, но поправки, полученные на этом пути, оказались слишком малыми^{53, 92}. Детальное квантовомеханическое исследование ударного уширения электронами, предпринятое в связи с замечанием Баранжер⁹³, показало, что для линии L_α водорода, для которой имеет место линейный Штарк-эффект, основную роль играет уширение ионами⁹⁴, но для линии $3d \rightarrow 2p$ HeI электроны дают существенный вклад в уширение. Это связано с малостью штарковского сдвига для этой линии⁹⁵.

Как правило, ударное уширение при повышении давления переходит в статистическое^{58, 59, 71}. Однако характер перехода от одного механизма уширения к другому не совсем ясен (см. раздел III). Этот вопрос обсуждался также в работах^{96, 57, 97}.

2. Квантовомеханическое обоснование статистической теории

В ряде работ⁹⁸ Яблонский построил теорию уширения атомных спектральных линий по аналогии с теорией молекулярных спектров. Отправным пунктом является рассмотрение стационарных состояний

относительного движения атомов с учетом взаимодействия излучающего и возмущающих атомов.

Для простоты рассмотрим волновую функцию относительного движения двух атомов, заключенных в сферический потенциальный ящик радиуса R_0 , причем излучающий атом поместим в центр сферы. Функция φ удовлетворяет граничным условиям $\varphi(R_0) = 0$. В лорентцевском приближении, при пренебрежении вращением, существенна лишь радиальная часть волновой функции φ_{vl} ; v — радиальное квантовое число, l — квантовое число момента количества движения. Поскольку межатомное взаимодействие различно для начального и конечного состояний излучающего атома, которые отмечаются в дальнейшем посредством ' и ", нам необходимо найти решение двух волновых уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi_{v'l'}}{dR} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(W_{v'l'} - V'(R) - \hbar^2 \frac{l'(l'+1)}{2mR^2} \right) \varphi_{v'l'} &= 0, \\ \frac{d\varphi_{v''l''}}{dR} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(W_{v''l''} - V''(R) - \hbar^2 \frac{l''(l''+1)}{2mR^2} \right) \varphi_{v''l''} &= 0. \end{aligned} \quad (101)$$

Здесь m — приведенная масса, W_{vl} — энергия относительного движения, $V(R)$ — потенциал взаимодействия. Вследствие ортогональности угловых функций с различными l нас интересует лишь случай $l' = l''$. Амплитуда радиационного перехода $D_{v'l', v''l''}$ связана с амплитудой радиационного перехода для изолированного атома \mathfrak{M}_0 соотношением

$$D_{v'l', v''l''} = \mathfrak{M}_0 \int \varphi_{v'l'}^* \varphi_{v''l''} dv. \quad (102)$$

Здесь мы использовали принцип Франка — Кондона⁹⁹. Зависимость матричного элемента $D_{v'l', v''l''}$ от l определяется свойствами функций φ_{vl} . При больших значениях l различием $V'(R)$ и $V''(R)$ в (101) можно пренебречь, поэтому оба уравнения (101) практически совпадают и функции $\varphi_{v'l'}$ и $\varphi_{v''l''}$ ортогональны. Вследствие этого, переходы $v' \rightarrow v''$, где $v' \neq v''$ запрещены и энергия относительного движения при радиационном переходе не меняется. Таким образом, область больших значений l в терминах лорентцевской теории соответствует параметрам столкновений, большим эффективного оптического радиуса взаимодействия. Для малых l становится существенной зависимость матричного элемента $D_{v'l', v''l''}$ от l . На языке классической теории эффективность столкновений в уширении спектральных линий существенно зависит от параметра столкновения. Таким образом, предположение об одинаковой эффективности всех столкновений, для которых параметр столкновений меньше оптического радиуса взаимодействия^{1, 54, 55}, не оправдывается.

Решение уравнений (101) в приближении В. К. Б. (Вентцеля — Крамера — Бриллюэна, или квазиклассическое приближение) имеет вид

$$\varphi_{vl} = \left(\frac{2p(\infty)}{R_0 p(R)} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_{R_t}^R p(x) dx + \delta \right], \quad (103)$$

где $p(x) = \left[2m \left(W_{vl} - V(x) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{x^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$ — радиальная компонента импульса относительного движения; $p(\infty)$ — значение $p(x)$ при $x = \infty$. Величины $p(\infty)$ и R_0 вошли в (103) при нормировке волновой функции. Полученное решение справедливо лишь при условии $R > R_t$, где R_t — точка поворота классической теории, определяемая соотношением $p(R_t) = 0$. Фаза δ определяется из условий сшивания решения (103)

и решения для области $R < R_l$. Амплитуда перехода равна

$$D_{v'v'l} = \frac{\mathfrak{M}_0}{R_0} \int_{R_l}^{R_0} \left(\frac{p'(\infty) p''(\infty)}{p'(R) p''(R)} \right)^{\frac{1}{2}} \times \cos \left(\int_{R_l}^R \frac{p'(x) - p''(x)}{\hbar} dx + \delta' - \delta'' \right) dR. \quad (104)$$

Очевидно, что основной вклад в этот интеграл дает область $R \sim R_c$, для которой $p'(R) = p''(R)$. Таким образом, импульс относительного движения атомов при переходе $v' \leftrightarrow v''$ не меняется, что соответствует закону сохранения импульса в классической теории. Можно сказать, что переход $v' \leftrightarrow v''$ осуществляется в точке $R = R_c$. Изменение энергии относительного движения при переходе определяется соотношением $p'(R_c) = p''(R_c)$, или

$$W_{v'l} - W_{v''l} = V'(R_c) - V''(R_c). \quad (105)$$

Это изменение энергии компенсируется за счет энергии поля излучения, что и приводит к сдвигу частоты $\Delta\omega$. Таким образом $\Delta\omega$ можно представить в виде функции от R_c . Если затем определить зависимость матричного элемента $D_{v'v''c}$ (104) от R_c и подставить вместо $R_c(\Delta\omega)$, то можно получить функцию распределения для $\Delta\omega$.

При вычислении функции $D_{v'v''l}(\Delta\omega)$ Яблонский воспользовался тем обстоятельством, что вблизи точки $R = R_c$ подынтегральное выражение является медленно осциллирующей функцией. Это позволяет разложить подынтегральное выражение в ряд около точки $R = R_c$ и ограничиться двумя первыми членами разложения. Этот метод вычисления интеграла (104) эквивалентен приближению Куна и Лондона⁵⁵. При вычислении распределения интенсивности $I(\Delta\omega)$ для какой-либо линии спектра поглощения вероятность $D_{v'v''l}^2$ должна быть усреднена по всем возможным начальным и конечным состояниям $v'l$ и $v''l$. После ряда преобразований асимптотическое выражение для $I(\Delta\omega)$ принимает вид

$$I(\Delta\omega) = \frac{3R_c^2 (1 - V''(R_c)/W_{v''l})^{\frac{1}{2}}}{R_c^3 \left| \frac{\hbar d\Delta\omega}{dR} \right|_{R=R_c}}, \quad (106)$$

где $\hbar\Delta\omega = V'(R_c) - V''(R_c)$. Это выражение можно переписать в другой форме:

$$I(\Delta\omega) d\omega = CR_c^2 dR_c,$$

где C есть некоторая константа. Теперь оно точно совпадает с основным соотношением Куна⁷¹. Аналогичное (106) выражение для спектра излучения можно получить, поменяв местами v' и v'' .

Если в потенциальном ящике находится n возмущающих частиц и взаимодействие аддитивно, полная волновая функция φ^t_l и полная энергия равны:

$$\varphi_{vl}^t = \prod_i^n \varphi_{vl, i}, \quad W_{vl}^t = \sum_i^n W_{vl, i},$$

причем:

$$V'(R_c)^t - V''(R_c)^t = \hbar\Delta\omega. \quad (107)$$

Здесь снова штрих относится к верхнему уровню. Учитывая аддитивность энергии относительного движения и используя соотношение

$n = \frac{4\pi}{3} R_0^3 N$, где N — концентрация возмущающих частиц, получим

$$I^l(\Delta\omega) = \sum_i a_i 4\pi N f^2(\Delta\omega) \frac{(1 - V''(R_c)/W_{vl})}{|\hbar d\Delta\omega/dR_c|}. \quad (108)$$

Наличие весовых множителей a_i и суммирование по i учитывает возможность взаимодействий $V(R)$ различных типов. Посредством $f(\Delta\omega)$ обозначена функция $R_c(\Delta\omega)$, определяемая соотношением (107). Вообще говоря, $I^l(\Delta\omega)$ надо усреднить по всем возможным значениям W_{vl} , но учитывая, что все выражение в скобках является лишь не очень существенным поправочным множителем, можно положить $W_{vl} = \frac{3}{2} kT$. Таким образом, $I^l(\Delta\omega)$ очень слабо зависит от температуры, что согласуется с экспериментом. Исключением является та часть линии, за которую ответственна внутренняя часть потенциальной кривой (силы отталкивания), особенно вблизи $V(R_c) = W_{vl}$. С точностью до этого поправочного множителя (108) совпадает с распределением интенсивности статистической теории 2, 72.

Использованный выше метод В. К. Б. применим в том случае, когда потенциал $V(R)$ меняется достаточно медленно, настолько, что импульс $p(R)$ остается постоянным на расстояниях, много больших длины волны де-Бройля. Выражение (108) непригодно по этой причине для легких частиц, таких как гелий.

Г. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ЭФФЕКТОВ ДАВЛЕНИЯ

В целом ряде работ 2, 57, 58, 75, 96, 97 делались попытки перебросить мост между ударной и статистической теориями и особенно построить теорию, пригодную для промежуточных давлений, такую, которая позволяла бы описывать уширение при любых давлениях. Однако, как правило, вследствие математических трудностей рассматривалось в основном крыло линии.

Недавно Андерсон и Галман¹⁰⁰ существенно расширили область применимости общей формулы (40). Эта формула была получена в предположении, что справедливо классическое описание движения возмущающих частиц и возмущение адиабатично. Выражение (40) позволяет получить как ударное, так и статистическое распределения интенсивности, в зависимости от характера дополнительных предположений, которые делаются с целью упрощения вычислений. Обычно сдвиг частоты осциллятора полагают равным $\Delta\omega = -\frac{\gamma}{R^p}$ (формула (90)). Поскольку взаимодействие такого типа, как правило, аддитивно, выражение для функции корреляции (45) можно записать в следующем виде:

$$\varphi(\tau) = \left\langle \exp \left[-i \int_0^\tau \Delta\omega(R) dt' \right] \right\rangle^n. \quad (109)$$

Здесь n — полное число возмущающих частиц, движение которых считается независимым. Как и в выражении (46), под усреднением подразумевается усреднение по ансамблю. Вследствие независимости и изотропии столкновений можно считать, что все возмущающие частицы движутся в одном направлении, вдоль оси x . Обозначим посредством ρ параметр столкновений, и x_0 — положение частицы на траектории в момент

времени $t' = 0$. Легко увидеть, что объем нашей системы равен

$$V = 2\pi \int \rho d\rho \int dx_0. \quad (110)$$

Если мы предположим также, что возмущающие частицы движутся прямолинейно со скоростью \bar{v} , то $R^2 = (x_0 + \bar{v}t)^2 + \rho^2$ и

$$\begin{aligned} \varphi(\tau) &= \left\{ \frac{1}{V} \int dV \exp \left[-i \int_0^\tau \Delta\omega(R) dt' \right] \right\}^n = \\ &= \left\{ 1 - \frac{2\pi}{V} \int_0^\infty \rho d\rho \int_{-\infty}^\infty dx_0 \left[1 - \exp \left(-i \int_0^\tau \Delta\omega \{ [(x_0 + \bar{v}t')^2 + \rho^2]^{\frac{1}{2}} \} dt' \right) \right] \right\}^n \equiv \\ &\equiv \left[1 - \frac{V'(\tau)}{V} \right]^n. \quad (111) \end{aligned}$$

Пусть $V \rightarrow \infty$ и $n \rightarrow \infty$, но так, что концентрация $N = \frac{n}{V}$ остается постоянной. Тогда

$$\varphi(\tau) = \exp[-NV'(\tau)]. \quad (112)$$

Это соотношение является основным в излагаемой теории. Для малых значений \bar{v} выражение (112) дает статистическое распределение интенсивности. При $\bar{v} = 0$ из выражения (112) следует ($\rho^2 + x_0^2 = R^2$ и $2\pi\rho d\rho dx_0 = 4\pi R^2 dR$):

$$V'(\tau) = 4\pi \int_0^\infty R^2 \{1 - \exp[-i\Delta\omega(R)\tau]\} dR. \quad (113)$$

Простые вычисления показывают, что выражение (113) эквивалентно формуле Маргенау (93). Выражение (113) применимо не только в случае $v \rightarrow 0$, но и при $\tau \rightarrow 0$. Если вернуться к уравнению (112), то становится ясным, что при больших значениях $N\varphi(\tau)$ велико лишь при малых τ . Таким образом, (113) действительно является предельным выражением, соответствующим большому давлению. При больших \bar{v} и малой плотности (112) позволяет получить ударную теорию. Положив $u = x_0 + \bar{v}\tau$, получим для $V'(\tau)$

$$V'(\tau) = 2\pi \int_0^\infty \rho d\rho \int_{-\infty}^\infty dx_0 \left\{ 1 - \exp \left[-i \int_{x_0}^{x_0 + \bar{v}\tau} \Delta\omega \left((\rho^2 + u^2)^{\frac{1}{2}} \right) \frac{1}{\bar{v}} du \right] \right\}.$$

Если показатель экспоненты

$$\frac{1}{\bar{v}} \int_{x_0}^{x_0 + \bar{v}\tau} \Delta\omega \left((\rho^2 + u^2)^{\frac{1}{2}} \right) du$$

мал, то подынтегральное выражение в интеграле по dx_0 мало. Это имеет место при условии $x_0 \ll -\bar{v}\tau$ или $x_0 \gg 0$, так как существенный вклад

в интеграл дает область $-\bar{v}\tau < x_0 < 0^*$). Поэтому

$$V'(\tau) \sim 2\pi \int_0^{\infty} \rho d\rho \int_{-\bar{v}\tau}^0 dx_0 \left\{ 1 - \exp \left[-i \int_{-\infty}^{\infty} \Delta\omega((\rho^2 + u^2)^{\frac{1}{2}}) \frac{1}{v} du \right] \right\} = \\ = 2\pi\bar{v}\tau \int_0^{\infty} \rho d\rho (1 - e^{-i\Theta(\rho)}), \quad (114)$$

где

$$\Theta(\rho) = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta\omega((\rho^2 + u^2)^{\frac{1}{2}}) \frac{1}{v} du.$$

Согласно (53) $\Theta(\rho)$ есть не что иное как сдвиг фазы осциллятора при столкновении. Теперь легко показать, что выражения (112) и (114) позволяют получить формулу Фоли (50). Выражения (113) и (114) являются двумя предельными случаями V' для больших и малых t . Для удобства исследования промежуточного случая мы перейдем к безразмерным переменным. Имея в виду закон изменения частоты $\Delta\omega = -\frac{\gamma}{R\rho}$, мы определим $R_0 = \left(\frac{\gamma}{v}\right)^{\frac{1}{p-1}}$ и введем новые переменные $\rho = R_0 r$, $x = R_0 z$, $N = \frac{h}{R_0^3}$, $\Delta\omega = \bar{v}\Delta\omega'/R_0$, $t = \frac{R_0 u}{v}$ и $\tau = R_0 y/\bar{v}$. После этого выражение (112) примет вид

$$\varphi\left(\frac{R_0 y}{v}\right) = e^{-h\psi(y)}, \quad (115)$$

где

$$\psi(y) = 2\pi \int_0^{\infty} r dr \int_{-\infty}^{\infty} dz (1 - e^{i\theta}), \quad (116)$$

$$\Theta(y) = \int_0^y [(z+u)^2 + r^2]^{-\frac{p}{2}} du. \quad (117)$$

Далее, из выражения (44) или (81), опуская малосущественные множители, получим

$$I\left(\frac{\bar{v}\Delta\omega'}{R_0}\right) = \frac{R_0}{2\pi\bar{v}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i\Delta\omega' y - h\psi(y)] dy. \quad (118)$$

Функция $I(\Delta\omega')$ зависит только от одного параметра $h = NR_0^3 = N\left(\frac{\gamma}{v}\right)^{\frac{3}{p-1}}$ и поэтому величиной этого параметра определяется, какая из теорий применима — ударная или статистическая.

Задача вычисления формы линии сводится к вычислению безразмерной функции (116). В аналитической форме последнюю получить нельзя. Численное вычисление также затруднительно. Андерсон и Талман провели вычисление $\psi(y)$ для очень малых и больших значений y . В про-

*) Физический смысл этого утверждения состоит в том, что только те столкновения, которые имели место в течение времени $0 < t' < \tau$, существенны для уширения.

межуточной области функция $\psi(y)$ была построена методом интерполяции. Для случая $p=6$ функция $\psi(y)$ имеет следующий вид: малые значения y

$$\psi(y) = i^{-\frac{1}{2}} \frac{4\pi}{3} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) y^{\frac{1}{2}} + i^{-\frac{1}{6}} \frac{5\pi}{18} \Gamma\left(\frac{5}{6}\right) y^{\frac{13}{6}}, \quad (119)$$

большие значения y

$$\psi(y) = \frac{2\pi}{3} i^{-\frac{2}{5}} \left(\frac{3\pi}{8}\right)^{-\frac{3}{5}} \Gamma\left(\frac{2}{5}\right) y + 1,91 + 2,63i. \quad (120)$$

В области промежуточных значений y эти два выражения смыкаются достаточно хорошо. Выражения (119) и (120) позволяют провести численное вычисление контура линии для случая $p=6$ при любых давлениях, но общего аналитического выражения получить не удастся. Нас будет интересовать асимптотическое поведение $I(\omega)$ в трех случаях: а) большие положительные значения $\Delta\omega$, б) область малых значения $\Delta\omega \approx 0$ и в) большие отрицательные значения $\Delta\omega$, соответствующие большим h . Как было показано выше, в случаях а) и б) статистическая теория не дает хороших результатов. Для больших значений $h I\left(\frac{\bar{v}\Delta\omega'}{R_0}\right)$ из (118) велико только в области малых значений (y), так как действительная часть $\psi(y)$ является монотонно возрастающей функцией (y). Поэтому $\psi(y)$ можно разложить в ряд около начала координат

$$\psi(y) = \frac{4\pi}{3} \Gamma\left(1 - \frac{3}{p}\right) \left(\frac{y}{i}\right)^{\frac{3}{p}} - \frac{(p-1)\pi}{18} \Gamma\left(1 - \frac{1}{p}\right) \left(\frac{y}{i}\right)^{2+\frac{1}{p}}. \quad (121)$$

Это общее выражение для $\psi(y)$ при $p=6$ совпадает с (119). Используя (121), получим

$$I\left(\frac{\bar{v}\Delta\omega'}{R_0}\right) = \frac{R_0}{2\pi\bar{v}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[\Phi(\Delta\omega', y)] dy, \quad (122)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi(\Delta\omega', y) = & i\Delta\omega' y - h \frac{4\pi}{3} \Gamma\left(1 - \frac{3}{p}\right) \left(\frac{y}{i}\right)^{\frac{3}{p}} + \\ & + h \frac{(p-1)\pi}{18} \Gamma\left(1 - \frac{1}{p}\right) \left(\frac{y}{i}\right)^{2+\frac{1}{p}}. \end{aligned} \quad (123)$$

В случае а) $\Delta\omega' \gg h$. Подынтегральное выражение в (118) быстро осциллирует всюду, кроме точек y_0 , определяемых соотношением $\frac{d\psi}{dy} = i\Delta\omega$. Окрестности таких точек, где справедливо соотношение

$$\begin{aligned} \Phi'(\Delta\omega', y_0) = & i\Delta\omega' - \frac{4\pi}{p} \frac{h}{i} \Gamma\left(1 - \frac{3}{p}\right) \left(\frac{y_0}{i}\right)^{\frac{3}{p}-1} + \\ & + \left(2 + \frac{1}{p}\right) \frac{h}{i} \frac{(p-1)\pi}{18} \Gamma\left(1 - \frac{1}{p}\right) \left(\frac{y_0}{i}\right)^{1+\frac{1}{p}} = 0, \end{aligned} \quad (124)$$

дают существенный вклад в интеграл (122). При $p > 3$ уравнение (124) может иметь два решения: первое в области больших положительных значений $\frac{y_0}{i}$, когда третий член больше второго, и второе в области малых отрицательных значений y_0/i , когда основную роль играет второй член.

В первом случае

$$y_0 \sim i \left[\frac{18p\Delta\omega'}{h(p-1)(2p+1)\pi} \right]^{\frac{p}{p+1}} \Gamma\left(1-\frac{1}{p}\right) \quad (125)$$

При вычислении интеграла (122) в окрестности этой точки, функцию Φ можно разложить в ряд Тейлора

$$\Phi = \Phi(\Delta\omega', y_0) + \frac{1}{2} \Phi''(\Delta\omega', y_0)(y - y_0)^2 + \dots$$

После этого получим

$$I\left(\frac{v\Delta\omega'}{R_0}\right) \sim \frac{R_0}{2\pi v} \exp[\Phi(\Delta\omega', y_0)] \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{1}{2} \Phi''(\Delta\omega', y_0)(y - y_0)^2\right] dy = \\ = \frac{R_0}{v} (-2\pi\Phi'')^{-\frac{1}{2}} e^{\Phi}. \quad (126)$$

Это выражение, совместное с соотношением (125), определяет асимптотическое поведение $I(\Delta\omega')$. Правда, в области $\Delta\omega' \gg h$ интенсивность излучения настолько мала, что она вряд ли может наблюдаться. В случае б) (малые $\Delta\omega'$) можно воспользоваться тем же методом вычислений интеграла (118), что был использован выше*). При $\Delta\omega' \sim 0$ из (124) следует

$$y_0 = i \left\{ \frac{72\Gamma\left[1-\frac{3}{p}\right]}{(p-1)(2p+1)\Gamma\left[1-\frac{1}{p}\right]} \right\}^{\frac{p}{2(p-1)}} \quad (127)$$

Поэтому выражение (126) дает

$$I\left(\frac{v\Delta\omega'}{R_0}\right) = \left(\frac{1}{16\pi^2 h \Gamma\left[1-\frac{3}{p}\right]} \frac{p^2}{p-1} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{(p-1)(2p+1)\Gamma\left[1-\frac{1}{p}\right]}{72\Gamma\left[1-\frac{3}{p}\right]} \right)^{\frac{3-2p}{4(p-1)}} \times \\ \times \exp\left[-2h \left(\frac{p-1}{2p+1} \right)^{\frac{4\pi}{3}} \Gamma\left(1-\frac{3}{p}\right) \left(\frac{72\Gamma\left[1-\frac{3}{p}\right]}{(2p+1)(p-1)\Gamma\left[1-\frac{1}{p}\right]} \right)^{\frac{3}{2p-2}} \right] \times \\ \times \exp\left[-\Delta\omega' \left(\frac{72\Gamma\left[1-\frac{3}{p}\right]}{(p-1)(2p+1)\Gamma\left[1-\frac{1}{p}\right]} \right)^{\frac{p}{2p-2}} \right]. \quad (128)$$

Таким образом, в области несмещенной частоты интенсивность спадает экспоненциально и при увеличении h и при увеличении $\Delta\omega$. Оба эти результата не согласуются с формулой Линдхольма⁵⁷ $I \sim \Delta\omega^{-\frac{7}{3}}$ для фиолетового крыла. Правда, отличие очень невелико⁹⁷ в пределах той точности, о которой вообще имеет смысл говорить при использовании статистической теории. Согласно наблюдениям Хулдта и Кнолла¹² распре-

*) Этот метод называется методом интегрирования по седлу или методом наиболее быстрого спуска (см. ¹⁰¹).

деление интенсивности в фиолетовом крыле подчиняется закону $\Delta\omega^{-2,35}$, что очень близко к распределению Линдхольма. Для красного крыла Андерсон и Талман получили формулу (100), т. е. распределение Хольштейна для больших h . Кроме того, они показали, что эта формула применима при любых h .

В том случае, когда $\Delta\omega'$ и h одновременно малы, подынтегральное выражение в (118) в области $y < 1$ вообще не зависит от $\Delta\omega'$, так как $\exp i\Delta\omega'y$ в этой области меняется очень незначительно. Поэтому форма линии определяется областью больших значений y , например выражением (120) для случая $p = 6$:

$$I\left(\frac{\bar{v}\Delta\omega'}{R_0}\right) = \frac{R_0}{2\pi\bar{v}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\Delta\omega'y - h\sigma y - hC) dy, \quad (129)$$

где

$$\sigma = \sigma_0 i^{-\frac{2}{5}}, \quad \sigma_0 = \frac{2\pi}{5} \left(\frac{3\pi}{8}\right)^{-\frac{3}{5}} \Gamma\left(\frac{2}{5}\right), \quad C = 1,91 + 2,63i.$$

Таким образом, получим

$$I\left(\frac{\bar{v}\Delta\omega'}{R_0}\right) = e^{-1,91h} \left[\frac{\sigma_0 h \cos \frac{\pi}{5} \cos 2,63h - \sin 2,63h \left[\Delta\omega' - \sigma_0 h \sin \frac{\pi}{5} \right]}{\left[\Delta\omega' - \sigma_0 h \sin \frac{\pi}{5} \right]^2 + h^2 \sigma_0^2 \cos^2 \frac{\pi}{5}} \right]. \quad (130)$$

Результаты ударной теории следуют из (130) лишь в том случае, если асимметричный член $\sin 2,63h \left[\Delta\omega' - \sigma_0 h \sin \frac{\pi}{5} \right]$ мал, точнее, если $\Delta\omega' - \sigma_0 h \sin \frac{\pi}{5}$ мало при малых h . Это условие было получено Спитцером⁵⁴. Ударная теория поэтому применима вблизи максимума линии. Распределение интенсивности в центральной части линии при умеренных давлениях может быть получено численным интегрированием (118) с учетом выражений (119) и (120). Вычисленное таким способом распределение интенсивности практически неотлично от распределения Линдхольма. Поэтому центральная часть линии при малых значениях y описывается статистической теорией, а при больших — ударной.

Надо отметить, что изложенная теория справедлива лишь в том случае, если выполняются сделанные выше предположения о характере межмолекулярных сил. Принятый выше закон взаимодействия не отражает точно особенностей реально существующих сил, хотя этот закон широко используется в различного рода теоретических исследованиях. При необходимости вычисления по той же схеме можно провести и с другим законом взаимодействия. Результаты возможно несколько улучшатся, особенно в области фиолетового крыла, если провести численное интегрирование (118), воспользовавшись потенциалом Ленарда — Джонса.

Д. ТОНКАЯ СТРУКТУРА УШИРЕНИЯ АТОМНЫХ ЛИНИЙ

Ряд экспериментальных фактов свидетельствует, что механизм уширения различен для различных компонент мультиплетов. Ширина сдвига и асимметрия существенно зависят от значения полного момента J .

1. Одинаковые атомы (см. раздел Ш. Б. а)

Если принять для резонансного уширения механизм Власова — Фурсова, задача сводится к нахождению зависимости от J вероятности передачи при столкновении энергии возбуждения от возбужденного атома

к невозбужденному. Этот процесс приводит к уменьшению времени жизни возбужденного состояния и дает уширение дисперсионного типа, аналогичное радиационному.

Следуя вычислениям Фоли²² и используя (55), можно получить для полуширины следующее выражение:

$$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = 4\sqrt{3}\pi^4 N \frac{\hbar e^2}{m_e \Delta W_{JJ'}} \left(\frac{2J+1}{2J'+1} \right)^{\frac{1}{2}} f_{JJ'}, \quad (131)$$

где

$$f_{JJ'} = \frac{2m_e \Delta W_{JJ'}}{3\hbar^2} \sum_{m'} |(J', m' | x | J, m)|^2.$$

Здесь $\Delta W_{JJ'}$ — разность энергий основного и возбужденного состояний, характеризующих соответственно квантовыми числами J и J' ; $(J', m' | x | J, m)$ — матричный элемент дипольного момента. В случае поглощения в выражении для $f_{JJ'}$ проводится суммирование квадратов этих матричных элементов по магнитным квантовым числам возбужденного состояния m' . N — концентрация возмущающих частиц. Для дублетов щелочных металлов отношение ширин компонент $J' = \frac{3}{2}$ и $J' = \frac{1}{2}$, если отвлечься от различия в $\Delta W_{JJ'}$, примерно, равно $\sqrt{2}$. Квантовомеханические вычисления Линдхольма¹⁰² дают для отношения ширин компонент дублета Rb значение 1,6.

2. Возмущение атомами постороннего газа

В предположении сферической симметрии возмущающих частиц можно показать, что дисперсионное взаимодействие в случае атомов щелочных металлов различно для состояний $J = \frac{3}{2}$ и $J = \frac{1}{2}$. Это связано с расщеплением уровня $J = \frac{3}{2}$ на компоненты $|m| = \frac{3}{2}$ и $\frac{1}{2}$ (квадрупольное расщепление). Таким образом, у компоненты дублета ${}^2P_{3/2}$ ширина оказывается большей, чем у компоненты ${}^2P_{1/2}$. Используя выражение для дисперсионного взаимодействия, приводимое в разделе II. А. 1. б, и соотношение Фоли (58) для случая $p=6$, мы получим, что отношение ширин компонент ${}^2P_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2}$ равно примерно 1,12. В сдвиге компонент существенного различия нет, так как усредненное по m взаимодействие в обоих случаях одинаково. Различие в сдвиге может быть обусловлено той частью взаимодействия, которая связана с отталкиванием. Большой асимметрии можно ждать для ${}^2P_{3/2}$ -компоненты, что связано с расщеплением уровней ${}^2P_{3/2}^{|m|=\frac{3}{2}}$ и ${}^2P_{3/2}^{|m|=\frac{1}{2}}$. В случае больших давлений расположение возмущающих частиц вокруг излучающего атома сферически симметрично; поэтому наличие квадрупольного момента в состоянии $J = \frac{3}{2}$ не сказывается. Таким образом, различие в ширинах компонент дублета уменьшается с увеличением давления, хотя в крыльях линии описанные выше эффекты могут все еще иметь место.

При больших давлениях потенциал отталкивания играет основную роль во взаимодействии. Выражение для энергии взаимодействия можно найти с помощью (5). Записав волновую функцию в виде

$$\varphi = \varphi_n + \sum_j' \frac{(i | V | n)}{W_n - W_j} \varphi_j \quad (132)$$

и пренебрегая электрическим взаимодействием, можно получить для спин-орбитального взаимодействия

$$\begin{cases} \frac{1}{2} l \zeta_{nl}, & \text{если } j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} (l + 1) \zeta_{nl}, & \text{если } j = l - \frac{1}{2}, \end{cases}$$

$$\zeta_{nl} = d_{nl, nl} - \frac{\hbar^2}{|\Delta W| m_0^2 c^2} \int_{r_0}^{\infty} |R_{nl}|^2 \frac{e^2}{r} dr, \quad (133)$$

где посредством $d_{nl, nl}$ обозначено невозмущенное значение ζ_{nl} и r_0 определяется соотношением $p = -\frac{dE}{4\pi r_0^2 dr_0}$ с E из (5). Дублетное расщепление уменьшается с увеличением давления, что может проявиться в уменьшении сдвига компоненты ${}^2P_{3/2}$ по сравнению с ${}^2P_{1/2}$, но не приводит к существенному различию ширины и асимметрии.

При очень больших давлениях отношение между сдвигами компонент может стать обратным вследствие деформации электронных оболочек.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

A. УШИРЕНИЕ И СДВИГ АТОМНЫХ ЛИНИЙ

В последующих пяти разделах приводятся основные экспериментальные данные относительно уширения атомных спектральных линий посторонним газом при больших давлениях, опубликованные за последние 20 лет. До сих пор во всех случаях, за исключением Hg и Ag,

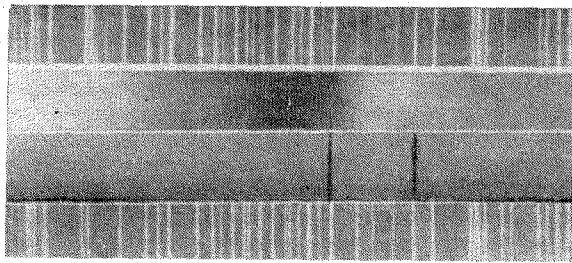


Рис. 1. Красный сдвиг и уширение синего дублета Cs, создаваемые аргоном. (Согласно Чену и Паркеру¹⁰³.) Верхний спектр: давление аргона 128 атм, температура 262° С. Нижний спектр: давление аргона 1,09 атм, температура 150° С.

исследования проводились над спектрами поглощения щелочных металлов. Давления постороннего газа доводились, примерно, до тысячи атмосфер. В качестве примера на рис. 1 показывается длинноволновый сдвиг и уширение синего дублета цезия, создаваемые аргоном Cs(2)/Ar*) при 128 атмосферах (262° С).

На рис. 2 приводятся контуры компонент того же дублета в присутствии аргона и гелия¹⁰³. Обычно исследования в спектре поглощения

*) Посредством Cs(2)/Ar обозначается второй член главной серии цезия в присутствии аргона. Подобное обозначение будет часто использоваться ниже.

проводятся с помощью источника непрерывного спектра. Кастха¹⁰⁴, используя в качестве источника ртутную лампу, исследовал, каким образом прохождение излучения сквозь кювету, содержащую пары ртути при 100° С, сказывается на контуре линии 2537 Å. Позднее он провел аналогичные исследования над *D*-линиями натрия при температуре 200—300° С. Оказалось, что каждая линия расщепляется на две компоненты. Обнаружилось также, что расщепление пропорционально давлению и каждая из компонент смещается в такую область спектра, где

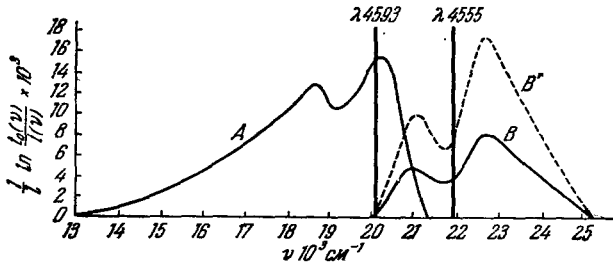


Рис. 2. Уширение и сдвиг синего дублета Cs, создаваемые аргоном и гелием. Вертикальные линии: положение невозмущенного дублета. Кривая A: Cs (2)/A, $p=127$ атм, $T=536^\circ$ К. Кривая B: Cs (2)/He, $p=54,1$ атм, $T=519^\circ$ К. Кривая B': Cs (2)/He, $p=54,1$ атм, $T=519^\circ$ К, атомный коэффициент поглощения берется в том же масштабе, что и в случае A. (Согласно Чену и Паркеру¹⁰³.)

падающее излучение имеет нулевую интенсивность. Это смещение линий может быть связано с процессами переизлучения в поглощающем газе. С увеличением давления интенсивность уменьшалась.

Далее, уширение, обусловленное нейтральными частицами, для некоторых линий может наблюдаться и в эмиссионных спектрах электрических разрядов. Эти линии, как, например, инфракрасная линия ртути¹⁰⁵ (10 140 Å) или линия неона¹⁰⁶ (5852 Å), должны быть малочувствительны к Штарковскому уширению.

1. Сдвиг начальных членов серий

На рис. 3 приводится сводка экспериментальных данных о сдвиге *) первых членов главной серии (резонансных линий) ряда щелочных металлов, создаваемом аргоном. Данные для линий Na взяты из работы Клемана и Линдхольма¹⁰⁷ и из рис. 2, 3 статьи Маргенау и Ватсона¹⁰⁸. Для резонансных линий K и Rb используются соответственно данные Халла¹⁰⁹ и Чена¹¹⁰.

Можно отметить, что для малых значений относительной плотности **), меньших 10, сдвиг возрастает, примерно, линейно с о. п. ($-0,32$ см⁻¹/о. п.). Подобная линейная зависимость предсказывается ударной теорией. При значениях о. п. около 19 начинаются отступления от линейности. Затем, для значений о. п., больших 25, идет снова линейный участок, но с наклоном, увеличенным приблизительно в два раза ($-0,71$ см⁻¹/о. п.).

*) Красный сдвиг, т. е. сдвиг в длинноволновую сторону спектра, считается положительным, фиолетовый сдвиг — отрицательным. В тех случаях, когда сравнивается величина сдвига, всегда имеется в виду абсолютное значение.

**) Относительная плотность в дальнейшем будет сокращенно обозначаться посредством о. п. За единицу о. п. принимается плотность того же самого газа при температуре 0° С и давлении 1 атм.

Точный вид взаимодействия для атома в возбужденном состоянии в настоящее время неизвестен, поэтому эти экспериментальные данные нельзя однозначно истолковать в пользу одной из теорий — ударной или статистической. Согласно приближенным оценкам Маргенау точку перехода от линейной зависимости к квадратичной можно получить, приравняв выражения для сдвига ударной теории ($\sim N$) и статистической

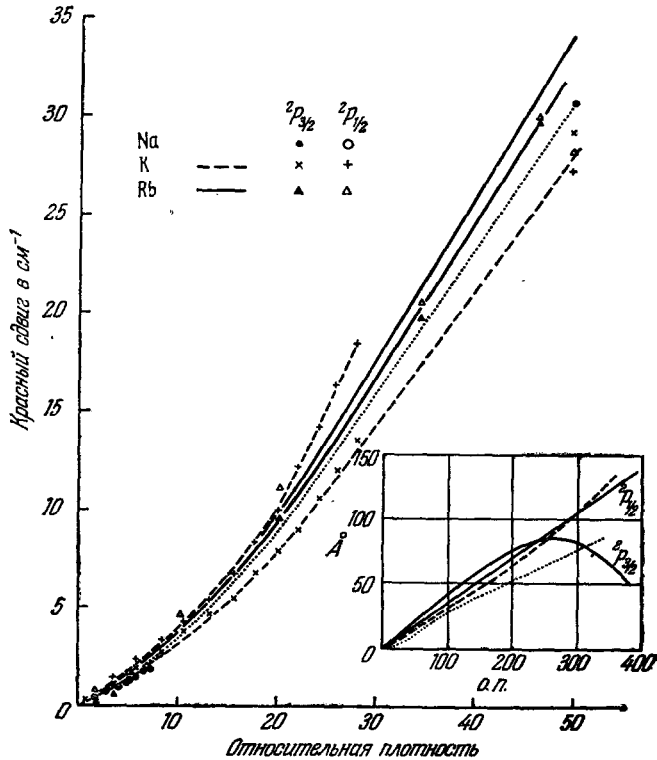


Рис. 3. Сдвиг резонансных линий щелочных металлов, создаваемый аргоном.

теории ($\sim N^2$). Учитывая одно лишь дисперсионное взаимодействие, получим

$$N = \frac{12,88}{0,822\pi^3} \left(\frac{kT}{2m} \right)^{\frac{3}{10}} |\gamma|^{-\frac{3}{5}}; \quad (134)$$

γ можно подсчитать с помощью выражения (3).

Для рассматриваемых случаев точка перехода соответствует, примерно, 20 атмосферам. Для малых γ точка перехода смещается в область больших о. п.

Надо отметить, что сдвиг не обнаруживает квадратичной зависимости от о. п. при больших давлениях. Согласно данным Робина и Робина⁸⁵ сдвиг остается линейным вплоть до 400 о. п. для всех рассматриваемых линий, за исключением компоненты $^2P_{3/2}$. В последнем случае сдвиг возрастает линейно в области о. п., меньших 15, достигает максимума при о. п. 260 и затем, при дальнейшем увеличении о. п., убывает.

Кривая зависимости сдвига от о. п. аргона для линии $\text{Hg} \lambda 2537 \text{ \AA}$ имеет тот же вид, что и в случае резонансных линий щелочных металлов, с той только разницей, что выраженный в см^{-1} сдвиг в два раза меньше, а в А меньше в 20 раз.

Для значений о. п., меньших 50, сдвиг равен $-0,127 \text{ см}^{-1}/\text{о. п.}$, а в области $200 < \text{о. п.} < 300$ он составляет $-0,323 \text{ см}^{-1}/\text{о. п.}^{92}$.

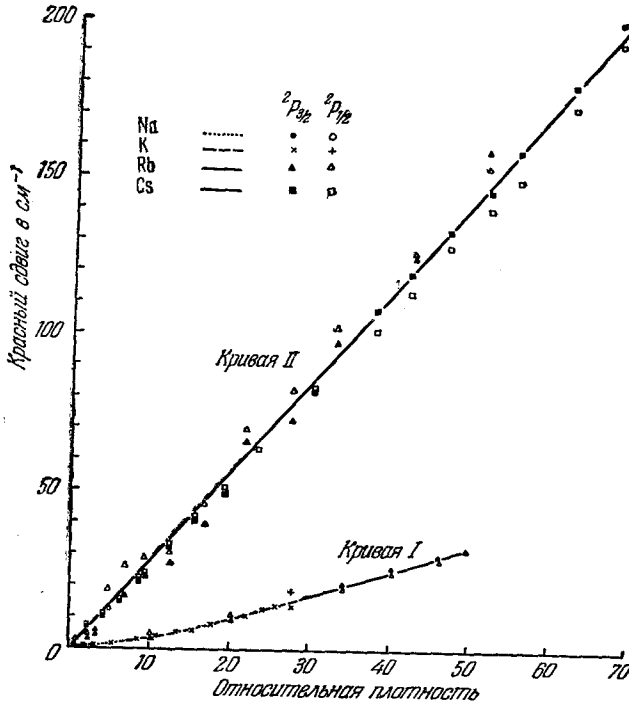


Рис. 4. Кривая I — сдвиг первого дублета, приводимый для сравнения. Кривая II — сдвиг второго дублета главной серии щелочных металлов (Rb и Cs), создаваемый аргоном.

Относительная малость сдвига в случае линии $\text{Hg} \lambda 2537 \text{ \AA}$ может быть отнесена за счет малости силы осциллятора f для этой линии по сравнению со значением f для резонансных линий щелочных металлов. Сдвиг линий $\text{Ag} 3280, 3382 \text{ \AA}$ равен $-0,284 \text{ см}^{-1}/\text{о. п.}$ в области о. п. $< 18,9^{112}$ и линии $\text{Pb} 2833 \text{ \AA}$ $-0,5 \text{ см}^{-1}/\text{о. п.}$ при о. п. < 8 . На рис. 4 приводятся аналогичные данные о создаваемом аргоном сдвиге второго дублета главных серий щелочных металлов, взятые из работ Чена с сотрудниками^{103, 113}. Наклон кривой равен $-2,81 \text{ см}^{-1}/\text{о. п.}$ Робин и Робин⁸⁵ исследовали с несколько меньшей точностью ($\pm 2, \pm 10 \text{ \AA}$) сдвиг второго дублета главной серии Rb, создаваемый аргоном, вплоть до о. п. 300. Полученная ими кривая для о. п., меньших 70, очень хорошо согласуется с результатами Чена. При о. п., больших 70, компоненты дублета сливаются в единую полосу. При о. п., примерно, равной 90, наклон кривой возрастает в два раза ($-6,03 \text{ см}^{-1}/\text{о. п.}$ для $120 < \text{о. п.} < 300$). Оказывается также, что для первых двух дублетов главной серии щелочных металлов $ns^2S - n'p^2P$ сдвиг (в см^{-1}), как правило, зависит от свойств газа, создающего давление, и различен для разных членов серии, но остается одним и тем же для всех щелочных металлов

Таблица 1

Зависимость среднего сдвига ряда начальных дублетов
главной серии от относительной плотности (о. п.) различных газов

Линия поглощения/ (посторонний газ)	Средний сдвиг/о. п. (область малых значений о. п.) $\langle \Delta\nu' \rangle$	Средний сдвиг/о. п. (область боль- ших значений о. п.) $\langle \Delta\nu' \rangle$	Отноше- ние $\left\langle \frac{\Delta\nu'}{\Delta\nu'} \right\rangle$	Ссылка
(1) Na, K, Rb/A _ч	(i) для резонансных линий, $\langle \Delta\nu \rangle_1$ -0,32 см ⁻¹ (для о. п. <10)	-0,71 см ⁻¹ (25 < о. п. < 200)	2,22	см. 82,85, 107-110 См. рис. 3
	(ii) для второго дублета, $\langle \Delta\nu \rangle_2$ -2,81 см ⁻¹ (для о. п. <70)	-6,03 см ⁻¹ (120 < о. п. < 300)	2,14	См. рис. 4
Отношение $\frac{\langle \Delta\nu \rangle_2}{\langle \Delta\nu \rangle_1}$	8,80	8,50		
(2) Hg 2537/A _ч	-0,149 см ⁻¹ (для о. п. <50)	0,323 см ⁻¹ (200 < о. п. < 300)	2,54	см. 84,111
Ag 3280/A _ч	-0,28 см ⁻¹ (для о. п. <19)			см. 112
Pb 2833/A _ч	-0,5 см ⁻¹ (для о. п. <8)			
(3) Na, K, Rb/N ₂	(i) для резонансных линий, $\langle \Delta\nu \rangle_1$ -0,27 см ⁻¹ (для о. п. <15)	-0,67 см ⁻¹ (20 < о. п. < 50)	2,5	См. рис. 5
	(ii) для второго дублета, $\langle \Delta\nu \rangle_2$ -0,53 см ⁻¹ (для о. п. <8)			
К, Rb, Cs/N ₂				
Отношение $\frac{\langle \Delta\nu \rangle_2}{\langle \Delta\nu \rangle_1}$ Hg/N ₂	2,0	-0,139 см ⁻¹ (о. п. 100)		см. 84,111
(4) Rb, Cs/He	(i) для резонансных линий, $\langle \Delta\nu \rangle_1$ +0,24 см ⁻¹ (² P _{1/2}) +0,13 см ⁻¹ (² P _{3/2}) (для о. п. <50)			см. 110
	(ii) для второго дублета Rb, $\langle \Delta\nu \rangle_2$ +1,3 см ⁻¹ (² P _{1/2}) (для о. п. <12) +0,53 см ⁻¹ (² P _{3/2}) (для о. п. <12)	+3,6(?) см ⁻¹ (² P _{1/2}) (25 < о. п. < 50) +2,4 см ⁻¹ (² P _{3/2}) (25 < о. п. < 50)	2,8 (?) (² P _{1/2}) 4,5 (² P _{3/2})	См. рис. 6 см. 113
Отношение $\frac{\langle \Delta\nu \rangle_2}{\langle \Delta\nu \rangle_1}$	5,4 (² P _{1/2}) 4,1? (² P _{3/2})			см. 103
(5) Hg 2537/He	(iii) для второго дублета Cs +1,4 см ⁻¹ (?) (для ² P _{1/2} , о. п. <8)	+3,51 см ⁻¹ (для ² P _{1/2} , 9 < о. п. < 40)	2,5 (?)	
	+0,583 см ⁻¹ (для ² P _{3/2} , о. п. <12)	+4,65 (?) см ⁻¹ (для ² P _{3/2} < о. п. < 40)	7,9 (?)	
	+0,079 см ⁻¹ о. п. = 0 ÷ 500			см. 86

(за исключением больших давлений, о. п. > 200 , при которых наблюдалось аномальное поведение компоненты ${}^2P_{3/2}$ резонансной линии Rb). Как следует из таблицы I, наклон кривой для второго дублета примерно в 8,6 раза больше, чем для первого. В случае аргона линейный закон хорошо соблюдается для первого дублета до о. п. 10 и для второго до о. п. 70 (в случае линии Hg 2537Å до о. п. 50). При больших значениях о. п. наклон каждой из кривых приблизительно удваивается. Эти экспериментальные данные показывают, что для возбужденных

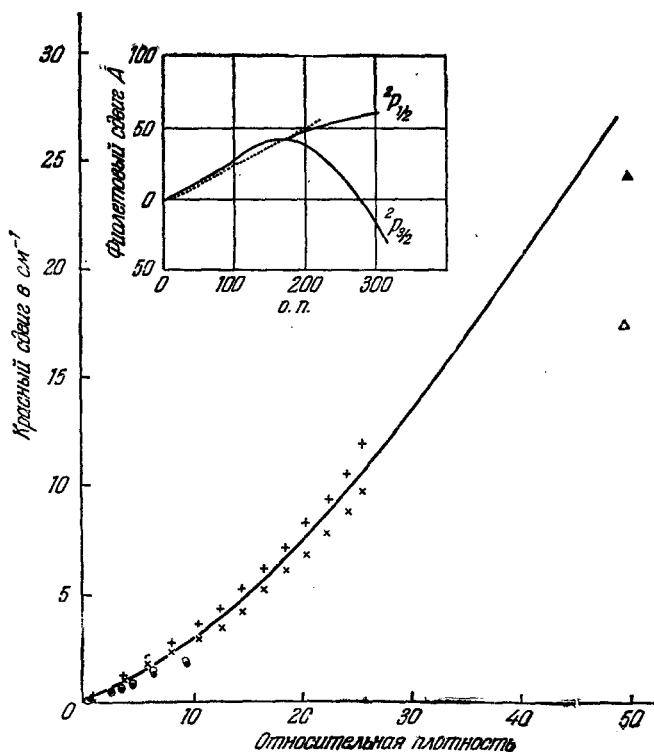


Рис. 5. Сдвиг резонансных линий щелочных атомов, создаваемый азотом.

состояний, соответствующих первому и второму дублетам, взаимодействие существенно различно. Поскольку сдвиг второго члена серии больше, чем первого, значение константы γ тем больше, чем выше уровень. Если предположить, что в обоих случаях имеет место одно и то же дисперсионное взаимодействие, то согласно выражению (134) точка перелома от линейной зависимости к квадратичной для второго дублета соответствует меньшим значениям о. п. Многочисленные данные имеются также для азота и гелия. Как показано на рис. 5, N_2 также создает красный сдвиг, причем при о. п. порядка 20 последний возрастает несколько быстрее, чем по линейному закону. N_2 создает немного меньший сдвиг, чем аргон. Данные, относящиеся к D -линиям, Na и резонансному дублету K, взяты соответственно из работ Маргенау и Ватсона¹⁰⁸ и Халла¹⁰⁹. Точки, соответствующие о. п. 50, получены интерполяцией результатов Робина и Робина⁸⁴, приводимых в верхнем левом углу таблицы. Исследование влияния газов N_2 или H_2 при давлениях, превышающих 30 атм, затруднено, так как щелочные металлы начинают реагировать с этими газами¹¹⁰. Данные о сдвиге второго дублета

главной серии K, Rb и Cs можно найти соответственно в работах Ватсона и Маргенау¹¹⁴, Чена и Пао¹¹⁵ и Фюхтбауэра и Гесслера¹¹⁶. Сдвиг второго члена главной серии ($-0,60 \text{ см}^{-1}/\text{о. п.}$ для $\text{K}(2)/\text{N}_2$ и $-0,45 \text{ см}^{-1}/\text{о. п.}$ для $\text{Rb}(2)/\text{N}_2$) в два раза больше сдвига первого члена. Все авторы отмечают, что сдвиг третьего члена серии меньше сдвига второго члена примерно на 40% для Na, 30% для K и 60% для Cs. Согласно данным Робина и Робина, как это показано на рис. 5, для

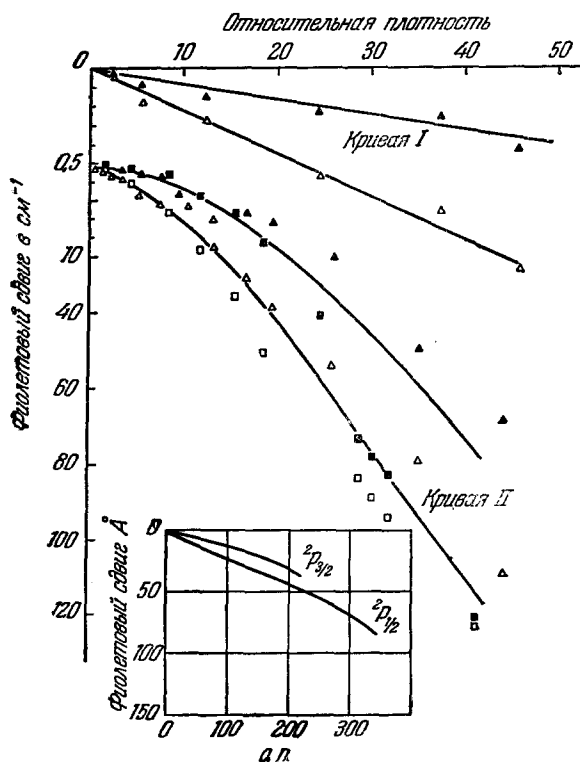


Рис. 6. Сдвиг первого дублета (кривая I) и второго дублета (кривая II) главной серии щелочных атомов (Rb и Cs), создаваемый гелием. Ординаты точек кривой I увеличены в пять раз. В прямоугольнике внизу показан сдвиг (в A) резонансных линий Rb, создаваемый He.

коротковолновой компоненты (${}^2P_{3/2}$) резонансного дублета Rb сначала имеет место красный сдвиг, который растет вплоть до о. п. порядка 160. При дальнейшем повышении давления сдвиг быстро уменьшается и, наконец, при о. п. 270 меняет знак. Это заставляет предположить, что при достаточно больших давлениях, например порядка тысячи атмосфер, независимо от типа газа, создающего давление, все резонансные линии должны иметь фиолетовый сдвиг. Как показано на рис. 6 и в таблице I гелий создает сильный фиолетовый сдвиг. Приводимые данные для Rb и Cs получены Ченом с сотрудниками^{103, 110, 113}. Сдвиг второго дублета приблизительно в пять раз превышает сдвиг первого. Фюхтбауэр и Гесслер наблюдали изменение знака сдвига при переходе от Cs(1)/He к Cs(2)/He и от Cs(2)/He к Cs(3)/He. Линия Hg 2537 Å под воздействием гелия испытывает также фиолетовый сдвиг, равный $+0,031 \text{ см}^{-1}/\text{о. п.}$

по данным работы ^{86b} и $+0,079 \text{ см}^{-1}/\text{о. п.}$ ($-0,0051 \text{ \AA}/\text{о. п.}$) по данным работы ^{86a}.

Воздействие неона на второй дублет главной серии Rb было исследовано Ни и Ченом ¹¹⁷ до о. п. 8. Сдвиг, создаваемый Ne, очень мал. Компонента $^2P_{1/2}$ обнаруживает слабый фиолетовый сдвиг, в то время как компонента $^2P_{3/2}$ немного сдвигается в красную сторону.

Водород создает красный сдвиг D-линий Na^{107, 108} и линии Hg 2537 Å при малых давлениях ^{86, 118} и фиолетовый сдвиг при 120 атм ^{86, 118}. Он дает также фиолетовый сдвиг для компоненты $^2P_{1/2}$ и красный — для компоненты $^2P_{3/2}$ в случае первых двух дублетов в спектре поглощения Rb ^{110, 115}. Халл ¹¹⁹ исследовал зависимость от температуры уширения и сдвига резонансных линий K в присутствии азота. При малых давлениях (о. п. < 7) наблюдалось увеличение сдвига и полуширины с ростом температуры. Зависимость от температуры уменьшается с повышением давления. При о. п., больших 9, температурный эффект пренебрежимо мал, что согласуется с теорией Маргенау (статистической). Этот результат был получен также Робинсом ⁸³ для случая Na/A.

Робин и Романд ¹²⁰ исследовали сдвиг линии Xe 1469 при различных о. п. аргона, сжимаемого от 1 до 800 атм ($T = 20^\circ \text{C}$). При малых давлениях имелись некоторые намеки слабого красного сдвига. Однако при дальнейшем увеличении давления сдвиг быстро возрастал. Результаты приводятся на рис. 7. Особенно интересно, что в отличие от всех остальных экспериментов с аргоном, в случае линии Xe 1469 аргон вызывает фиолетовый сдвиг и фиолетовую асимметрию. Отличие данного случая от случая щелочных металлов может быть частично связано с тем, что и Ag и Xe в основном состоянии имеют полностью заполненные электронные оболочки. К сожалению, Xe сильно поглощает в области линии поглощения Ar $\lambda 1048 \text{ \AA}$. По этой причине нельзя наблюдать влияние Xe на линии аргона, что имело бы несомненный интерес.

Интересно отметить, что отношение сдвига на единицу о. п. двух первых членов серии в случае давления аргоном примерно одно и то же и при малых и при больших давлениях, но сильно отличается от значений, соответствующих другим возмущающим газам.

2. Сдвиг высших членов серий

Смещение высших членов главной серии Rb, создаваемое He, Ne и Ar ¹²¹ при значениях о. п. вплоть до 6, а также Na, Rb и Cs, создаваемое H₂ и N₂ ¹²² при о. п. до 5, было исследовано Ни и Ченом. Аналогичные наблюдения для K/He и Rb, под воздействием неона при о. п. вплоть до 20, были приведены Фюхтбауэром, Хеесеном и Ханслером ¹²³. Результаты всех этих работ приводятся на рис. 8.

Фюхтбауэр и Реймерс ¹²⁴ исследовали также влияние давления этих же газов и паров парафина на высшие члены Cs, но не варьировали давление. Оказалось, что сдвиг пропорционален о. п., зависит от природы постороннего газа, но не зависит от свойств поглощающих атомов, в согласии с теоретическим рассмотрением Ферми ¹²⁵. Каким образом

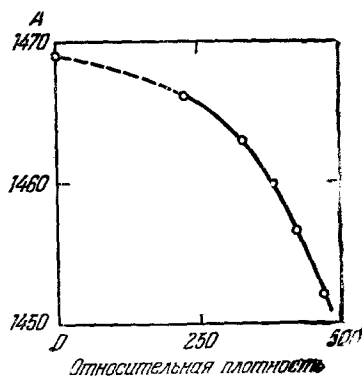


Рис. 7. Смещение резонансных линий ксерона, создаваемое аргоном. (Согласно С. Робину и Романду ¹²⁰.)

меняется значение сдвига на единицу о. п. при переходе от одного члена серии к другому, можно показать, используя данные Фюхтбауэра для случая К/Не. Наклон прямых, характеризующих зависимость фиолетового сдвига от о. п. для различных членов серии от 4 до 11, равен соответственно 5,25; 6,20; 5,75; 6,2; 5,63; 5,60; 5,50 $\text{см}^{-1}/\text{o. п.}$. Для других газов, создающих фиолетовый сдвиг — H_2 , Ne и N_2 , имеют место

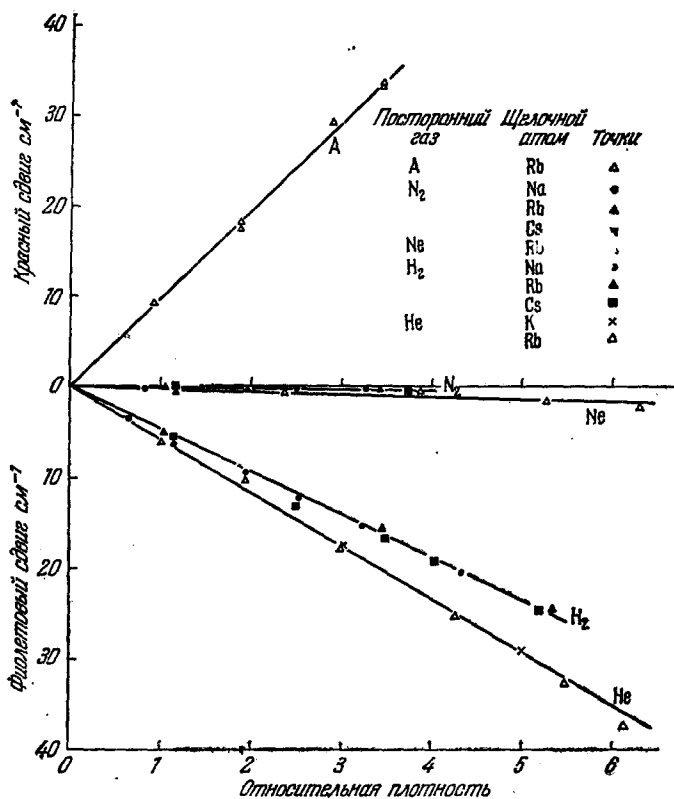


Рис. 8. Средний сдвиг высших членов главной серии щелочных атомов, создаваемый различными газами.

аналогичные закономерности. В случае Ne и N_2 сдвиг по абсолютной величине значительно меньше. Газы Ar, Kr, Xe, метан, этан и пропан создают красный сдвиг¹²⁴. В работе¹²⁵ приводятся также данные для случая Na/Cs.

Суммируя результаты наблюдений, можно отметить, что фиолетовый сдвиг уменьшается с увеличением молекулярного веса (или поляризуемости) постороннего газа. При переходе от низших членов серии к высшим сдвиг сначала увеличивается, достигает максимума в области 5 ÷ 8 членов и, наконец, начиная с 15 члена и до границы серии, остается постоянным^{121, 122}. Красный сдвиг увеличивается с увеличением молекулярного веса (или поляризуемости) газа. Кривые зависимости сдвига от номера члена серии имеют примерно тот же вид, что для фиолетового сдвига. Отличие состоит в отсутствии максимума в области 5 ÷ 8 членов.

Согласно рис. 8 сдвиг (в $\text{см}^{-1}/\text{o. п.}$) для Ar, N_2 , Ne, H_2 и He равен соответственно -9,7; +0,4; +0,2; +4,7 и +5,9.

Согласно теории Ферми*) данные по сдвигу высших членов серии щелочных металлов при малых давлениях позволяют оценить значение эффективного сечения рассеяния электронов на атоме, соответствующее малым относительным скоростям. Согласно этой теории наблюдаемый сдвиг Δ складывается из сдвига Δ_s , связанного с рассеянием валентного электрона щелочного атома на атоме постороннего газа, и сдвига Δ_e , обусловленного поляризацией атома постороннего газа в поле атомного остатка. Величина Δ_e определяется выражением

$$\Delta_e = 20e^2(\epsilon_0 - 1) \frac{N^{4/3}}{8\pi hcL_0} = 0,000922(\epsilon_0 - 1) \frac{N^{4/3}}{L_0} \text{ см}^{-1}, \quad (135)$$

где L_0 — число Люшмидта, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная для постороннего газа при нормальных условиях и N — концентрация атомов. Величина Δ_s связана с эффективным сечением рассеяния электрона на атоме постороннего газа σ соотношением

$$\Delta_s = \pm \frac{hN\sigma^{1/2}}{4\pi^{3/2}mc} = \pm 1,09 \cdot 10^{-11} N\sigma^{1/2} \text{ см}^{-1}. \quad (136)$$

Величина Δ_s (в см^{-1}) для He, Ne, Ar, Kr, Xe, H₂ и N₂ оказалась равной соответственно +6,1; +0,7; -7,95; -17,2; -31,6; +5,85 и +2,2. Умножив σ на $L_0/760 = 3,54 \cdot 10^{16}$, можно получить для каждого из этих газов эффективное сечение на 1 см^3 (макроскопическое сечение, или $1/l$, где l — длина свободного пробега) при давлении в 1 мм рт. ст. и 0° С. Соответствующие данные приводятся в первом столбце таблицы II. Во втором столбце приводятся значения эффективных сечений, полученные Валином и рядом других авторов¹²⁷ прямым электрическим методом, т. е. непосредственным изучением рассеяния электронов. В скобках указывается энергия электронов в эв. Минимальное значение энергии электронов, которое можно получить при работе этим методом, равное 0,03 эв, соответствует комнатной температуре.

Теория Ферми была развита для сферически симметричных молекул. Обобщение этой теории на случай аксиально-симметричных молекул, проведенное Рейнсбергом¹²⁸, показало, что выражения (135) и (136) теории Ферми без каких-либо существенных видоизменений можно использовать и в этом случае. Больше того, Фирсов повторил вычисления в рамках более общего рассмотрения и показал, что эта теория Ферми хорошо описывает сдвиг линий. Теория Ферми применима при малых давлениях. Эффективные сечения упругого рассеяния сильно зависят от скорости. Описанный выше метод определения эффективных сечений является в настоящее время единственным методом, пригодным в предельном случае малых скоростей для различных атомов и молекул.

Результаты всех авторов свидетельствуют, что при больших значениях о. п., скажем выше 5, сдвиг Δ_s возрастает с о. п. быстрее, чем по линейному закону. Этим ограничивается сверху область давлений, в которой применима теория Ферми. К вопросу о применимости теории Ферми можно подойти и с другой стороны. Согласно Ферми при увеличении о. п. должен меняться знак сдвига с фиолетового на красный. Это явление не наблюдалось даже в случае воздействия Ne при 16 о. п. на высшие члены главной серии Rb¹³⁰.

*) Семисон и Маргенау обобщили эту теорию на случай уширения примесных уровней в полупроводниках, обусловленного столкновениями дырки с фононами¹²⁹.

Таблица II

Эффективные сечения упругого рассеяния электронов
на атомах и молекулах ряда газов при очень малых скоростях
согласно данным различных авторов

Газ	Оптический метод $\text{см}^2/\text{см}^3$	Электрический метод $\text{см}^2/\text{см}^3$ (кинетическая энергия электрона)
He	11,7 ¹⁾ , 15,5 ²⁾ , 15,5 ³⁾	15,3 (0,03 эв) ⁹⁾
Ne	0,23 ²⁾ , 0,24 ³⁾	3,13 (0,2 эв) ¹⁰⁾
Ar	42 ¹⁾ , 25,2 ²⁾ , 23,7 ³⁾	2,6 (0,03 эв) ⁹⁾
H ₂	12,3, 14,0	24,4 ¹¹⁾
N ₂	0,93 ¹⁾ , 5 ²⁾ , 2,0 ⁴⁾	10 ¹¹⁾
Kr	121,3 ⁵⁾	20 (0,6 эв) ¹²⁾
Xe	412 ⁶⁾	58 (0,2 эв) ¹²⁾
Hg	35—37,2 ⁶⁾	250—300 (1 эв) ¹³⁾
CH ₄	73 ⁷⁾	
C ₂ H ₆	120 ⁷⁾	
Cs, Na	25,9 × 10 ^{3,8)}	1,1 × 10 ^{3,14)}

¹⁾ E. Amaldi and E. Segré, Nuovo cimento 11, 145 (1934).
²⁾ C. Füchtbauer, Schultz, and Brandt, Zeits. f. Physik 90, 403 (1934).
³⁾ См. ссылку ¹²¹⁾.
⁴⁾ См. ссылку ¹²²⁾.
⁵⁾ C. Füchtbauer and H. J. Reimers, Zeits. f. Physik 95, 1 (1935).
⁶⁾ C. Füchtbauer and F. Gössler, Zeits. f. Physik 93, 648 (1935).
⁷⁾ См. ссылку ¹²⁴⁾.
⁸⁾ См. ссылку ¹²⁶⁾.
⁹⁾ См. ссылку ^{127a)}.
¹⁰⁾ См. ссылку ^{127b)}.
¹¹⁾ См. ссылку ^{114a)}.
¹²⁾ См. ссылку ^{127c)}.
¹³⁾ См. ссылку ^{127d)}.
¹⁴⁾ См. ссылку ^{127e)}.

Согласно данным Дигбурна и Хардинга¹³¹ в присутствии газов He, Ne, Ar, Kr, Xe, N₂, H₂, D₂ и C₆H₆ интенсивность непрерывного фона, примыкающего к границе серии поглощения паров Cs, уменьшается, и максимум интенсивности смещается в сторону коротких длин волн.

3. Уширение начальных членов серий

На рис. 9 приводятся данные по уширению первого и второго дублетов главной серии ряда щелочных атомов, создаваемому аргоном. Полуширины резонансных линий Na¹⁰⁸ и Rb¹¹⁰ линейно возрастают с увеличением о. п. соответственно H₂, Ar, N₂ и He, Ar. Для резонансной линии K¹⁰⁹ наклон кривой при больших значениях о. п. немного увеличивается. Наклоны кривых приводятся в четвертом столбце таблицы III. Приводимые значения точны лишь при малых значениях о. п. *). Случаи отклонения от линейности отмечаются буквой *l* или *l*-. Робин, Робин и Водар⁸² измерили полуширины *D*-линий Na, уширенных аргоном при давлении последнего вплоть до о. п. 340. До значений о. п. порядка 80 Δ_{v1/2} возрастает линейно с о. п. Затем кривая отклоняется вверх, как это

*) Когда о. п. больше 10, наклон кривых обычно возрастает (ср. ¹¹⁶, ¹¹⁷ с ¹⁰³, ¹¹³).

Таблица III

Сдвиг ($\Delta\nu_m$) и уширение ($\Delta\nu_{1/2}$) ряда линий поглощения щелочных атомов, создаваемое различными газами, отнесенное к единице о. п. (область малых значений о. п.)

Газ	Линии	$\Delta\nu_m$ см-1/о. п.	$\Delta\nu_{1/2}$ см-1/о. п.	$\frac{\Delta\nu_{1/2}}{\Delta\nu_m}$	ρ А	Авторы
Ar	Na-5896	-0.186, -0.248	0.742 L, 0.72 L	3.79, 2.9	11.2	Kleman and Lindholm ¹⁾ Margenau and Watson ²⁾
Ar	Na-5890	-0.213	0.689 L	3.23		
Ar	K-7699	-0.420	1.01 l	2.4	14.4	Hull ³⁾
Ar	K-7665	-0.360		2.8		
Ar	K-4047	-0.92	2.20 l	2.4	22.2	Füchtbauer and Reimers ⁴⁾
Ar	K-4044	-0.83	2.58 l	3.1		
Ar	Rb-7947	-0.51 ?	0.627 L	1.2	13.4	Ch'en ⁵⁾
Ar	Rb-7800		0.855 L	1.7		
Ar	Rb-4216	-1.2	2.21 L	1.8	24.0	Ny and Ch'en ⁶⁾
Ar	Rb-4202	-1.0	2.56 L	2.6		
Ar	Cs-4593	-2.69	1.63 l	0.6	22.2	Ch'en and Parker ⁷⁾
Ar	Cs-4555		2.22 l			
Ar	Cs-4555	-0.53	1.27 l	2.4	18.0	Füchtbauer and Gössler ⁸⁾
Ar	Cs-3876	-2.12	2.69	1.3		
N ₂	Na-5896	-0.214	0.49 L	2.3	8.96	Margenau and Watson ²⁾
N ₂	Na-5890	-0.223	0.49 L	2.2		
N ₂	K-7699	-0.277, -0.360	0.56 l-, 0.82 l-	2.0, 2.3	10.2, 12.3	Watson and Margenau, ⁹⁾ Hull ^c
N ₂	K-7665	-0.261, -0.300	0.56 l-, 0.82 l-			
N ₂	K-4047	-0.83, -0.81	1.65 L, 1.39 L	2.0, 1.7	17.5, 16.1	Füchtbauer and Reimers ⁴⁾ Watson and Margenau ⁹⁾
N ₂	K-4044	-1.02, -0.70	1.89 L	1.9, 2.0		
N ₂	K-3447	-0.57		Watson and Margenau ⁹⁾
N ₂	K-3446	-0.62		
N ₂	Rb-4216	-0.52 ?	1.51 l-	2.9 ?	16.3	Ch'en and Pao ¹⁰⁾
N ₂	Rb-4202	-0.38 ?	1.01 l-	2.7 ?		
N ₂	Cs-4555	-0.58	0.90 l	1,6	14.1	Füchtbauer and Gössler ⁸⁾
N ₂	Cs-3876	-0.50	1.53 l	3.1		
Ne	K-4044	-0.16	0.82	5.1	11.3	Füchtbauer and Reimers ⁴⁾
Ne	K-4047		0.71	4.4		
Ne	Rb-4216	+0.22	1.30 L	5.9	13.8	Ny and Ch'en ⁶⁾
Ne	Rb-4202	-0.16	0.73 L	4.5		

1) См. ссылку 107.
2) См. ссылку 108.
3) См. ссылку 109.

4) См. ссылку 124.
5) См. ссылку 110.
6) См. ссылку 117.

7) См. ссылку 103.
8) См. ссылку 116.
9) См. ссылку 114.

10) См. ссылку 115.
11) См. ссылку 123.

Газ	Линии	$\Delta\nu_m$ см ⁻¹ /о. п.	$\Delta\nu_{1/2}$ см ⁻¹ /о. п.	$\frac{\Delta\nu_{1/2}}{\Delta\nu_m}$	ρ Å	Авторы
Ne	Cs-4555	-0.11	0.47	4.3	9.6	Füchtbauer and Gössler ⁸⁾
	Cs-3876	-0.33	0.91	2.8	13.3	
H ₂	Na-5896	-0.189	0.82 <i>L</i>	4.3	7.16	Margenau and Watson ²⁾
	Na-5890	-0.186	0.82 <i>L</i>	4.4		
H ₂	K-4047	-0.23	2.39	10	13.0	Füchtbauer and Reimers ⁴⁾
	K-4044	-0.33	2.88	8.5		
H ₂	Rb-7947	+0.2 ?	0.65 ?	3.5 ?	7.01 ?	Ch'en ⁵⁾
	Rb-7800	-0.2 ?	0.87 ?	4.4 ?		
H ₂	Rb-4216	+0.45 ?	1.87	4.1 ?	12.4	Ch'en and Pao ¹⁰⁾
	Rb-4202	-0.14 ?	2.86	20 ?		
He	K-4047	Маленький	1.45		12.3	Füchtbauer and Reimers ⁴⁾
	K-4044		2.02			
He	Rb-7947	+0.228	0.595 <i>L</i>	2.6	7.8	Ch'en ⁵⁾
	Rb-7800	+0.092	0.735 <i>L</i>	8.0		
He	Rb-4216	+0.93	2.77 <i>L</i>	3.0	14.5	Ny and Ch'en ⁶⁾
	Rb-4202	+0.43	1.88 <i>L</i>	3.4		
He	Cs-4555	+0.39	1.28 <i>l</i>	3.3	10.8	Füchtbauer and Heesen ¹¹⁾
He	Cs-3876	+1.79	2.88 <i>l</i>	1.6	16.4	
He	Cs-3217	+5.25	4.7 ? <i>l</i>	0.9	20.7 ?	
He	Cs-3102	+6.20	2.8 ? <i>l</i>	0.5		
He	Cs-3034	+5.75	1.6 <i>L</i>	0.3		
He	Cs-2992	+6.2	1.6 <i>L</i>	0.3		
He	Cs-2963	+6.2	1.5 <i>L</i>	0.2		
He	Cs-2943	+5.63	1.5	0.3		
He	Cs-2928	+5.60	1.5	0.3		
He	Cs-2917	+5.50	1.6	0.3		
CH ₄	K-4047	-1.02	1.77	1.7	13.7	
	K-4044	-1.40	1.96	1.4		
C ₂ H ₆	K-4047	-1.16	1.53	1.3	16.2	
	K-4044	-1.61	1.80	1.1		
C ₃ H ₈	K-4047	-1.25	1.35	1.1	17.8	
	K-4044	-1.27	1.72	1.0		

1) См. ссылку 107.
2) См. ссылку 108.
3) См. ссылку 109.

4) См. ссылку 124.
5) См. ссылку 110.
6) См. ссылку 117.

7) См. ссылку 103.
8) См. ссылку 116.
9) См. ссылку 114.

10) См. ссылку 115.
11) См. ссылку 123.

показано на рис. 10. Недавно Робин⁸⁶ исследовал уширение линии Hg 2537 Å, создаваемое H₂ и He. В обоих случаях наклон кривых $\Delta\nu_{1/2}$ в единицах см⁻¹/о. п. примерно одинаков и равен 0,363 вплоть до о. п. 430. При больших значениях о. п. наклон увеличивается. Во всех известных до сих пор случаях полуширины вторых дублетов главных серий щелочных атомов при о. п., меньших 8, линейно зависят от о. п. Для аргона

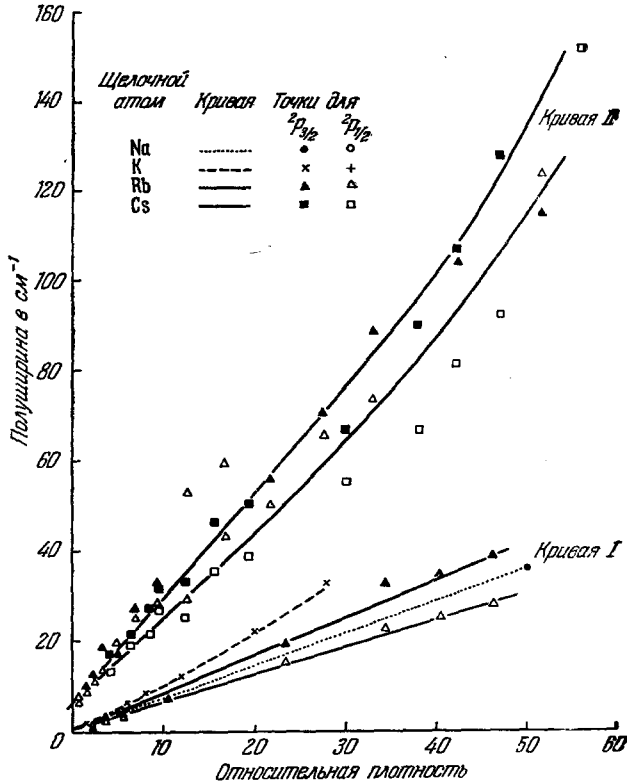


Рис. 9. Уширение первого (кривая I) и второго (кривая II) дублетов главной серии щелочных атомов, создаваемое аргоном.

зависимость остается линейной и для больших о. п., в то время как для гелия имеет место увеличение наклона кривой^{103, 113}. Кривая II рис. 11 относится только к компоненте ${}^2P_{1/2}$. Данные для компоненты ${}^2P_{3/2}$ не приводятся, поскольку последняя перекрывается диффузной полосой, расположенной с коротковолновой стороны дублета¹⁰³. В случае Hg 2537 Å/He зависимость полуширины $\Delta\nu_{1/2}$ от о. п. остается линейной примерно до о. п. 110.

Чен наблюдал асимметричное (в фиолетовую сторону) уширение резонансных линий K, создаваемое Rb (давление 150 мм рт. ст.)¹³². Уширение не сопровождается заметным сдвигом. Уширение сложным образом зависит от температуры. Теория дает зависимость типа \sqrt{T} (выражение (37), Лорентц), или согласно (57) $T^{3/10}$. Последнее имеет место при малых давлениях и постоянной плотности. Эксперимент же не находится в согласии ни с (37) ни с (57). Ортман¹³³ обнаружил зависимость от температуры типа \sqrt{T} в случае Hg 2537 Å/H₂, в то время как Городницкий и Яблонский¹³⁴ наблюдали в случаях Hg 2537 Å/He

и $\text{Hg } 2537 \text{ \AA}/\text{Ar}$ очень слабый линейный эффект ($\sim T$). С другой стороны, Халл обнаружил очень сильную, примерно, в двадцать раз большую, чем следует из теории, зависимость от T в случае резонансных линий К,

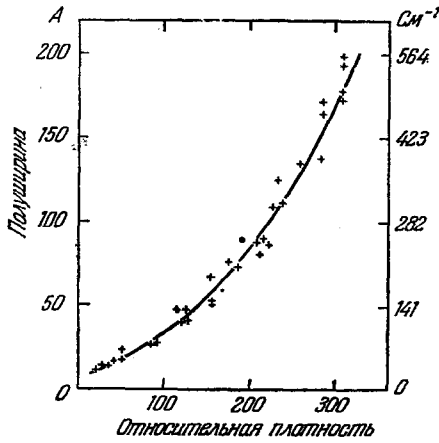


Рис. 10. Зависимость полуширины D -линий натрия от относительной плотности аргона. (Согласно Робину, Робину и Водару⁸².)

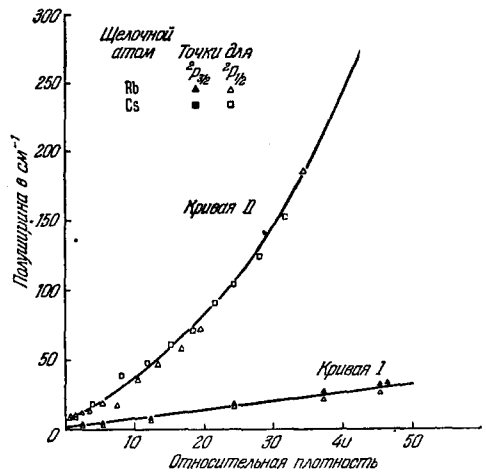


Рис. 11. Зависимость полуширины от относительной плотности Не.

возмущаемых азотом. Кроме того, Городницкий и Яблонский наблюдали уменьшение асимметрии с ростом температуры. Этот же эффект наблюдал Городничус¹³⁵ для Hg/A .

4. Уширение высших членов серий

В полной аналогии с тем, что имело место для сдвига, уширение высших членов серий пропорционально о. п. не зависит от свойств поглощающего атома, но зависит от природы постороннего газа. Фюхтбауэр и Хеесен¹²³ и Шульц¹³⁶ исследовали уширение высших членов серии К, создаваемое He, и Na, создаваемое He, Ne, Ar, H_2 и N_2 . Они обнаружили, что кривая зависимости полуширины от номера члена серии имеет пологий максимум для 3 члена в случае К/He и для 5 члена в случаях Na/A и Na/He. Для высших членов серии, начиная с 11 ÷ 12 члена, в случае К/He (при больших значениях о. п., начиная с 9 ÷ 10 члена), и 16 члена в случаях Na/A, Na/He, Na/ N_2 , Na/Ne и Na/ H_2 уширение не зависит от номера члена серии. Это показано на рис. 12 и 13. Уширение высших членов главной серии Na, создаваемое соответственно He, Ne, Ar, Kr, Xe, H_2 и N_2 , в единицах $\text{см}^{-1}/\text{о. п.}$ равно 1,88; 1,42; 4,45; 8,12; 9,7; 6,16 и 6,16. Фюхтбауэр и Хейманн¹²⁶ наблюдали очень большое уширение высших членов главной серии натрия, создаваемое Cs.

Зависимость $\Delta\nu_{1/2}$ от о. п. для случая К/He приводится на рис. 14. Для 4 и 5 членов серии наклон кривых уменьшается с ростом о. п. Для 6 и 7 членов в широком интервале о. п. имеет место линейная зависимость. Для 8 ÷ 11 членов кривых постоянна или немного растет с увеличением о. п., причем все эти кривые очень близки друг к другу.

Интересно отметить, что среднее значение отношения полуширины к сдвигу, как это видно из таблицы III, для аргона равно 2,2 и для N_2 — 2,3. Это находится в хорошем согласии с теорией Маргенау⁶⁶.

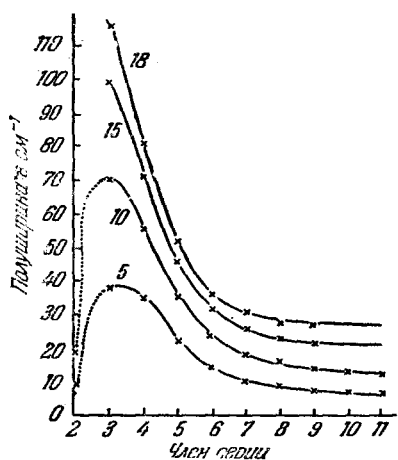


Рис. 12. Полуширины различных членов главной серии К для относительных плотностей He 5, 10, 15 и 18.

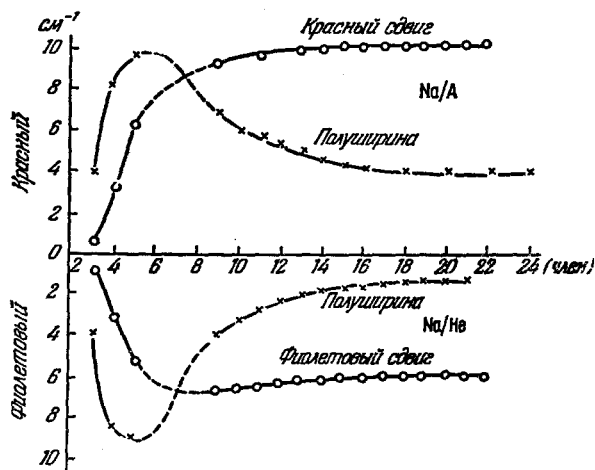


Рис. 13. Полуширина и сдвиг различных членов главной серии Na в присутствии аргона и гелия (о. п. = 1, $T = 762^\circ \text{K}$). (Согласно Фюхтбауэру и Шульцу¹³⁶.)

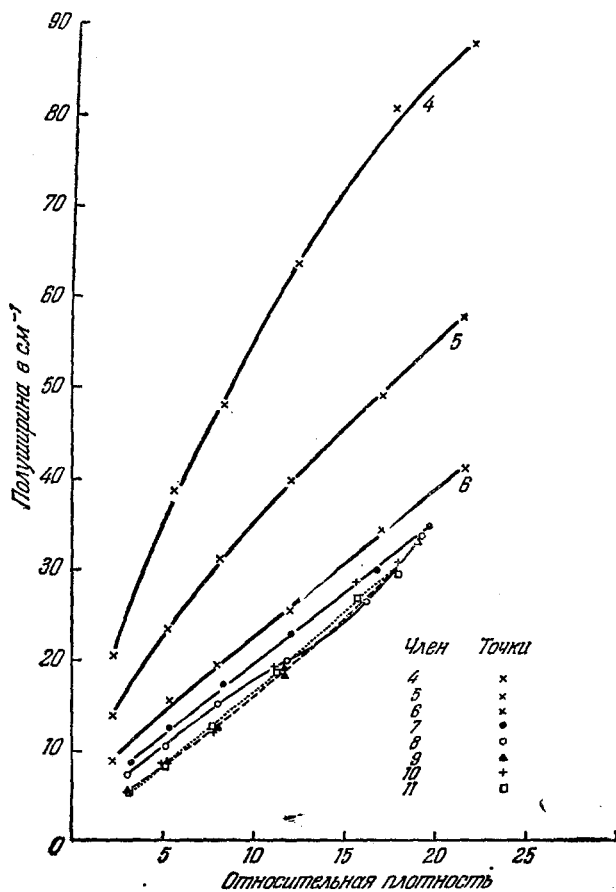


Рис. 14. Зависимость полуширины высших членов главной серии К от относительной плотности He. (Согласно Фюхтбауэру и Хессену¹²³.)

Величину этого отношения можно также получить из выражений (97), (98) и (58). Положив $p=6$ (дисперсионное взаимодействие), получим в первом случае 2,77 и во втором — 2,75. Для Ne отношение ширины к сдвигу неожиданно велико и равно 4,4. Соответствующие значения для H_2 (4,1) и He также выпадают из общей закономерности. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что в случае щелочных атомов линии с большим уширением испытывают и больший сдвиг. Тем не менее для некоторых начальных членов серий, для которых имеет место переход от красного сдвига к фиолетовому, маленький сдвиг обычно сопровождается большим уширением. Например, уширение $K(2)/N_2$ равно $1,8 \text{ см}^{-1}/\text{о. п.}$ и $K(2)/H_2 - 2,64 \text{ см}^{-1}/\text{о. п.}$, тогда как соответствующие сдвиги равны соответственно $0,93 \text{ см}^{-1}$ и $0,24 \text{ см}^{-1}$. В этих случаях взаимодействия обоих знаков почти равновероятны, что и приводит к уменьшению сдвига.

На рис. 13 показана зависимость сдвига и уширения от номера серии. Для других атомов (не щелочных), таких как Hg^{137} и Ag , уширение всегда много больше, чем сдвиг. Почти все линии уширяются асимметрично. Красный сдвиг обычно сопровождается красной асимметрией и наоборот. Единственным исключением является $Cs 3876/N_2$. Асимметрия, как правило, больше для той компоненты дублета, которая испытывает больший сдвиг. Теория уширения линий вблизи границы серии согласно Рейнсбергу^{3,128} находится в хорошем согласии с экспериментом. Фирсов¹²⁹ получил выражение, связывающее сдвиг и ширину уровня с главным квантовым числом n и с плотностью возмущающего газа N . Для больших значений n сдвиг одинаков для всех атомов и не зависит от n . Полуширина уровня для больших n и N пропорциональна $\sim N^{1/2}$ и n^{-3} . Следствием этого является независимость от n ширины спектральной линии, соответствующей большим n . Теоретическая кривая Фирсова, определяющая зависимость ширины от n , лежит ниже экспериментальной из-за того, что он не учитывал тепловое движение возмущающих атомов.

5. Определение некоторых физических констант

Из измерений полного поглощения $\int_0^\infty (n_k) d\nu$, можно определить силу осциллятора f и вероятность перехода A ; n_k — показатель поглощения, определяемый соотношением

$$n_k = \frac{\lambda}{4\pi l} \ln \frac{i_0}{i}, \quad (137)$$

l — длина поглощающего столба газа. Если отложить по оси абсцисс расстояние от максимума линии в $m\mu$, а по оси ординат $\lg \frac{i_0}{i}$, то будет иметь место соотношение

$$\int_0^\infty n_k d\nu = \frac{2,303}{4\pi l \lambda} 3 \cdot 10^{10} \int_0^\infty \lg \frac{i_0}{i} \delta\lambda = \frac{2,303}{4\pi l \lambda} 3 \cdot 10^{10} \frac{B \cdot 10^{-9}}{GM D} a, \quad (138)$$

где λ — длина волны, соответствующая максимуму поглощения, a — площадь, ограниченная контуром линии в cm^2 , D — плотность на расстоянии 1 cm от центра линии и B/GM — расстояние (в Å) от центра линии,

соответствующее ординате 1 см. Согласно теории излучения сила осциллятора атома равна

$$f = \frac{4\pi m_a}{Ne^2} \int_0^{\infty} n_k d\nu = \frac{108 \cdot 10^2}{22,75} \frac{1}{\lambda N} \int_0^{\infty} n_k d\nu \quad (139)$$

при условии

$$4\pi l \pi_k / \lambda \ll 1.$$

Здесь λ — длина волны, соответствующая максимуму линии.

Вероятность перехода A определяется соотношением

$$A = \frac{4\pi}{cN\hbar} \int_0^{\infty} n_k d\nu = \frac{\pi e^2}{ch\nu m_e} f. \quad (140)$$

Используя измерения полного поглощения, Чен¹¹⁰ вычислил силы осцилляторов f для резонансных линий Rb при различных давлениях постороннего газа; в случае He вплоть до о. п. 45,52 и в случае аргона до о. п. 46,44. Силы осцилляторов для изолированного атома были получены экстраполированием к нулевой плотности постороннего газа. Полученные значения (0,33 для компоненты ${}^2P_{1/2}$ и 0,66 для компоненты ${}^2P_{3/2}$) находятся в хорошем согласии с данными Фюхтбауэра и Гофмана¹³⁴. Согласно этим авторам полная сила осциллятора близка к единице. Хотя точность измерений была не очень высока, имеются основания полагать, что полное поглощение уменьшается с увеличением о. п., так что при уширении линии f уменьшается. Это имело место также в случае Hg¹¹¹. С помощью точно того же метода Михельс и Клейвер^{86b} получили для силы осциллятора линии Hg 2537 Å, возмущаемой He, значение 0,0255.

Вероятности переходов $6,93 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$ и $3,55 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$ для компонент ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ дублета Rb хорошо согласуются с данными для резонансных линий других щелочных атомов.

Измерения полуширин линий позволяют получить величины оптических эффективных поперечников, так как имеет место соотношение

$$\rho^2 = \frac{\pi \Delta\nu_{1/2}}{2N(2\pi kT)^{1/2}} \left(\frac{mM}{m+M} \right)^{1/2}, \quad (141)$$

где m и M — соответственно массы излучающего и возмущающего атома. Точность вычисления зависит в большой степени от точности измерения полуширин. Поскольку наклоны соответствующих кривых (полуширина/о.п.) меняются с изменением о. п. и различны для разных компонент дублетов, не имеет смысла говорить о точных значениях. Данные, приводимые в шестом столбце таблицы III, соответствуют средним значениям (столбец 4 той же таблицы) и являются приближенными. Для различных щелочных атомов значения ρ , соответствующие данному члену серии и определенному возмущающему газу, оказываются очень близкими. Средние значения ρ (в Å) для первых членов главной серии щелочных атомов в случае воздействия Ar, N₂, He и H₂ равны соответственно 13, 10, 8 и 7. Для второго члена серии в случае воздействия Ar, N₂, He, He, H₂, CH₄, C₂H₆ и C₃H₈ средние значения ρ соответственно равны 21, 16, 12, 12, 12, 14, 16 и 18 Å.

Б. ТОНКАЯ СТРУКТУРА ЭФФЕКТОВ ДАВЛЕНИЯ

1. Эффекты давления в случае одинаковых атомов

Уширение резонансных линий щелочных атомов под действием собственного давления газа хорошо изучено. Непосредственное исследование контура крыльев линий поглощения было проведено почти для всех щелочных элементов¹³⁹⁻¹⁴². Во всех случаях при малых давлениях (ниже 1 мм рт. ст.) уширение симметрично и хорошо описывается дисперсионной формулой. Полуширина и концентрация связаны линейной зависимостью. Полуширины компонент ${}^2P_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2}$ относятся примерно как $\sqrt{2}$, в полном согласии с теорией Фоли²² (см. формулу (131)). Нарушение этой закономерности наблюдалось лишь в случае К. Так, для К по данным работы¹³⁹ вплоть до давлений в 20 мм рт. ст. отношение полуширин равно 1, тогда как в ^{139a} при давлениях, меньших 0,1 мм рт. ст., получено среднее значение 1,41 (теоретическое 1,42).

Для Rb при давлениях до 152 мм рт. ст. получено 1,75¹⁴⁰ и при давлениях до 0,08 мм рт. ст. — 1,26^{139a} (теоретическое значение 1,38). Для Na при давлениях до 70 мм рт. ст. 1,55¹⁴¹ и при давлениях до 0,9 мм рт. ст. 1,31^{139a, 139b} (теоретическое значение 1,42).

Для Cs при давлениях до 17,5 мм рт. ст. — 1,72¹⁴² (теоретическое значение 1,52).

Формула (131) дает хорошее согласие с экспериментом не только для отношения полуширин, но и для абсолютных значений полуширин. Применимость теории ограничена условием малости тепловой энергии по сравнению с дублетным расщеплением. В противном случае теория должна быть модифицирована, так как полный момент J не сохраняется¹⁴³.

Чен¹⁴⁰ и Грегори¹⁴² наблюдали при больших давлениях тенденцию соответственно к фиолетовой и красной асимметрии для компонент ${}^2P_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2}$. Наблюдалось также появление отчетливых полос с красной стороны компоненты ${}^2P_{3/2}$ и фиолетовой стороны компоненты ${}^2P_{1/2}$. Сильная асимметрия наблюдалась также в случае Xe¹⁴⁴ и Hg^{76,77}.

Измерения Томизера показывают, что уширение зеемановских компонент нелинейно зависит от плотности. Уширение под действием собственного давления паров наблюдалось также на линиях ртути Hg 1040 Å ($2^1P_1 - 2^1S_0$) и 5770 Å ($2^1P_1 - 3^3D_2$) в разрядной трубке. Уширение первой из этих линий целиком связано с собственным давлением паров, в то время как для второй уширение растет пропорционально росту тока разряда¹⁰⁵. Уширение под действием собственного давления паров можно получить экстраполяцией к нулевому току¹⁴⁵. Оказалось, что в обоих случаях имеет место ударное уширение, причем одинаковое.

По абсолютной величине экспериментальные значения полуширин оказались на 60% больше теоретических.

2. Влияние давления постороннего газа

Различие в уширении и сдвиге компонент дублетов главной серии щелочных металлов и серебра было впервые обнаружено и исследовано Ченом и его сотрудниками^{110, 112, 113, 197}. Например, сдвиг компонент ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ дублета главной серии Rb, создаваемый гелием¹¹⁰, оказался равным соответственно $-6,88 \text{ \AA} (+10,88 \text{ см}^{-1})$ и $-2,68 \text{ \AA} (+4,40 \text{ см}^{-1})$. Исследования проводились на спектрографе с диффракционной решеткой

(фокусное расстояние 21 фут) при о. п. 45,52. Для полуширин соответственно получено 16,9 Å (27,8 $см^{-1}$) и 20,2 Å (33,2 $см^{-1}$). Таким образом, отношение сдвигов компонент равно 2,5, а полуширин 0,84. Для второго дублета Rb сдвиги компонент ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ при о. п. 43,9 (давление также создавалось гелием) равны $-19,5$ Å (+110 $см^{-1}$) и $-12,2$ Å (+69,0 $см^{-1}$), а полуширины $-48,7$ Å (277 $см^{-1}$) и 63,4 Å (361 $см^{-1}$). Отношение полуширины к сдвигу соответственно равно 1,60 и 0,766.

В том случае, когда давление создается аргоном, различие в сдвиге компонент дублетов щелочных атомов очень мало, но уширение компоненты ${}^2P_{3/2}$ немного больше, чем компоненты ${}^2P_{1/2}$ (примерно в 1,12 раз).

Сдвиг линии, как это было отмечено в разделе II. Б. 2, определяется столкновениями, которым соответствуют малые сдвиги фазы. Величина сдвига фазы, как функция параметра столкновений, однозначно определяется видом закона взаимодействия. В том случае, когда давление создается гелием, оптический диаметр для резонансных линий щелочных металлов в ряде случаев оказывается примерно равным сумме атомных диаметров для основных состояний гелия (3,5 Å) и поглощающего атома. Если поглощающий атом находится в возбужденном состоянии, то интеграл перекрытия волновых функций сравнительно велик. Поэтому при столкновениях, ответственных за сдвиг, основную роль играет не дисперсионное взаимодействие, а отталкивание, т. е. внутренняя часть потенциальной кривой. Таким образом, в случае уширения гелием можно ожидать фиолетового сдвига.

Для высших членов серии вследствие увеличения числа столкновений, эффективных для сдвига линии, сдвиг должен быть больше. Возрастание интеграла перекрытия не играет здесь решающей роли. Все сказанное выше относилось к сдвигу центра тяжести дублета. Различие в сдвигах компонент дублета находится в связи с изменением спин-орбитального взаимодействия. Последнее пропорционально значению волновой функции в точке нахождения ядра. Большим параметрам столкновений, ответственным за сдвиг высших членов серии, соответствует меньшее изменение спин-орбитального взаимодействия, чем малым. Таким образом, различие в сдвигах меньше для высших членов серий. С другой стороны, экспериментальные данные показывают, что в том случае, когда давление создается аргоном, оптический диаметр столкновений для резонансных линий щелочных металлов примерно в полтора раза больше суммы газокинетических диаметров атомов, участвующих в столкновении. При этом основную роль в образовании сдвига играет дисперсионное взаимодействие. В этом случае отношение сдвигов компонент дублетов будет одним и тем же для различных членов серии. При выяснении вопроса об отношении полуширин компонент дублета можно воспользоваться аналогичной аргументацией. Однако за уширение ответственны столкновения с прицельными состояниями, меньшими оптических радиусов взаимодействия. В случае гелия столкновения надо рассматривать квантовомеханически. Для аргона же квазиклассическое описание вполне применимо. В соответствии с результатами раздела II. А отношение полуширин компонент дублета должно быть примерно одинаково для различных членов серии. Петерман и Флюхтбауэр¹²⁴ обнаружили, что полуширины K(2)/N₂ и K(2)/He больше для компоненты ${}^2P_{3/2}$. Чен также обнаружил^{110,115}, что водород создаст фиолетовый сдвиг компоненты ${}^2P_{1/2}$ и красный — компоненты ${}^2P_{3/2}$ как для первого, так и для второго дублетов главной серии Rb. Ряд дополнительных иллюстраций приводится на рис. 3, 5, 6 и 9. Точно так же на рис. 15 отчетливо видно, что расщепления узкого и широкого пиков различны для разных компонент дублета. Точные измерения Клемана

и Линдхольма¹⁰⁷ сдвига и полуширины D -линий Na, уширенных аргонном, показали, что компонента ${}^2P_{1/2}$ испытывает меньший сдвиг, чем компонента ${}^2P_{3/2}$, но большее уширение. Робин и Робин показали, что сдвиг компоненты ${}^2P_{1/2}$, создаваемый Ar, He и Na, вплоть до давлений, соответствующих о. п., равной нескольким сотням, линейно зависит от о. п., в то время как сдвиг компоненты ${}^2P_{3/2}$ меняет свой знак при значениях о. п. 180 для N_2 и 260 для Ar. Вследствие того, что ширина компоненты ${}^2P_{3/2}$ растет быстрее, чем компонента ${}^2P_{1/2}$, отношение интенсивностей этих компонент сильно зависит от давления. Менее интенсивная при малых давлениях компонента ${}^2P_{1/2}$ при больших давлениях становится более интенсивной.

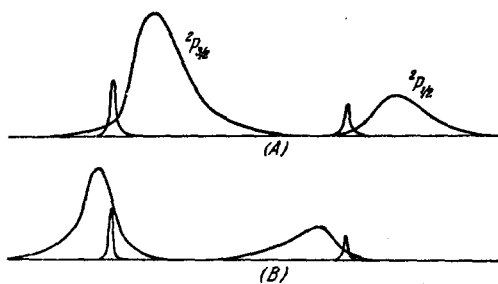


Рис. 15. (А) Микрофотометрическая запись компонент второго дублета главной серии Rb, уширенных аргонном, при давлении 0,1 атм (узкие пики) и 12,18 атм (широкие пики). (В) То же самое для He при давлении 0,12 и 10,92 атм соответственно. (Согласно Ни и Чену¹¹⁷.)

компонента (${}^2P_{1/2}$) испытывает больший сдвиг, чем коротковолновая компонента (${}^2P_{3/2}$), что находится в согласии с результатами раздела II. В. 2. Отношение сдвигов для первого дублета больше, чем для второго.

Эти два утверждения подтверждаются всеми без исключения имеющимися экспериментальными данными, относящимися к Rb(1)/He, Rb(2)/He, Cs(2)/He и Ag(1)/He. В случае Rb(2)/Ne ${}^2P_{1/2}$ -компонента испытывает фиолетовый сдвиг, тогда как ${}^2P_{3/2}$ -компонента — красный. Для заданного значения о. п. гелия различие в сдвигах компонент второго дублета главной серии Rb и Cs (в $см^{-1}$) одинаково в пределах точности эксперимента.

3) Для газов, создающих красный сдвиг, различие в сдвигах компонент дублетов, как это следует из результатов раздела II. В. 2, обычно мало, причем заранее нельзя предсказать, для какой из компонент сдвиг будет большим. Так, для Rb(1)/Ar, Rb(2)/Ar, Cs(2)/Ar, K(1)/Ar, Ag(1)/Ar, K(1)/N₂ и K(2)/N₂ немного больший красный сдвиг испытывает компонента ${}^2P_{1/2}$, тогда как для Na(1)/Ar, Rb(2)/N₂, а также Rb(1)/Ar, Rb(1)/N₂ при больших давлениях, исследованных Робинами, наоборот, компонента ${}^2P_{3/2}$.

4) Уширение коротковолновой компоненты (${}^2P_{3/2}$) больше, чем длинноволновой (${}^2P_{1/2}$), что подтверждается экспериментальными данными по уширению Cs(2)/N₂, K(2)/N₂, Rb(1)/He, Rb(2)/He, Rb(1)/Ar, Rb(2)/Ar и Ag(1)/Ar. Косвенно это подтверждается также выполненными Робинами⁸⁵ измерениями оптической плотности в области максимумов поглощения K и Rb. Исключением являются лишь случаи Na(1)/Ar, Rb(2)/Ne и Rb(2)/He в области малых значений о. п. Как показано в работе¹¹³ при значениях о. п. He, большая полуширина коротковолновой компоненты становится больше, чем длинноволновой.

На основании экспериментальных данных, полученных до сих пор, можно установить следующие эмпирические закономерности:

1) Различие в сдвиге (выраженное в $см^{-1}$) компонент мультиплета зависит от положения мультиплета в серии (помера мультиплета), природы газа, создающего уширение, но не зависит от природы поглощающего атома.

2) Для газов, создающих фиолетовый сдвиг, длинноволновая

Надо отметить, что в этом и следующем разделах проявляется важное свойство взаимодействия на близких расстояниях — различие взаимодействия для компонент дублетных термов. Нет никаких сомнений, что учет этого обстоятельства может оказаться существенным для понимания ряда явлений.

В. УЗКИЕ ДИФФУЗНЫЕ ПОЛОСЫ В СПЕКТРАХ МЕТАЛЛОВ, СОЗДАВАЕМЫЕ БЛИЗКИМИ ПРОЛЕТАМИ АТОМОВ ПОСТОРОННЕГО ГАЗА

Распределение интенсивности в наиболее интенсивной, центральной части спектральной линии определяется коллективным взаимодействием, т. е. далекими столкновениями. Наоборот, за крылья линии ответственные сильные парные столкновения. Взаимодействие на близких расстояниях приводит к появлению узких диффузных полос или малоинтенсивных крыльев атомных спектральных линий, если эти диффузные полосы не разрешаются. Диффузные полосы или, как их часто называют, сателлиты, наблюдались вблизи ряда линий атомных спектров, причем при сравнительно малых давлениях посторонних газов, порядка нескольких миллиметров ртутного столба.

1. Наблюдения в эмиссионном спектре

По-видимому, указанное явление впервые наблюдалось Ольденбергом¹⁴⁶, который обнаружил узкие непрерывные полосы по обе стороны от линии Hg 2536,7 Å в спектре флуоресценции смеси паров ртути и гелия. Концентрация гелия соответствовала давлению в несколько см рт. ст. Флуоресценция возбуждалась резонансной линией ртути. В тех случаях, когда давление создавалось более тяжелым благородным газом, с коротковолновой стороны линии появлялись один или два диффузных максимума, расположенных тем ближе к линии, чем больше атомный вес благородного газа. Кун и Ольденберг объяснили появление этих полос образованием квазиустойчивых молекул. Аналогичные диффузные полосы наблюдались Крефтом и Ромпе¹⁴⁸ в свечении положительного столба электрического разряда в смеси Tl, In, Zn, Na, K, Rb и благородных газов. В этих экспериментах давление паров металла было, примерно, равно 1 мм рт. ст., а давление благородных газов — 2 — 10 мм рт. ст. Они нашли, что характеристики полос различны для разных благородных газов и для разных уровней атомов металлов. Наблюдаемые полосы были классифицированы в соответствии с их формой, на основе визуальных наблюдений. Одновременно был установлен ряд эмпирических закономерностей, таких как пропорциональность расстояния до данной полосы величине $1/\sqrt{M}$, где M — атомный вес благородного газа.

Подробное исследование этих полос было проведено Престоном¹⁴⁹ с помощью простой капиллярной разрядной трубки, содержащей пары Hg, Cd, или Tl, а также He или Ar, в количестве, соответствующем давлению 10 см рт. ст.

Исследования проводились на среднем кварцевом спектрографе Хильгера. Престон обнаружил, что интенсивность полос равна, по порядку величины, от нескольких сотых до двух тысячных интенсивности основной линии. Полоса λ 2526,0 Å около линии Hg 2537 Å при трех различных температурах 55, 130 и 400°C не меняла своего местоположения (точность наблюдения 0,3 Å). Точно так же увеличение давления Ar от 1 мм рт. ст. до 10 см рт. ст. не сопровождалось заметным сдвигом,

хотя полосу, значительно менее интенсивную, можно было наблюдать вплоть до давлений в 0,1 мм рт. ст. Спектр, индуцированный столкновениями, удалось обнаружить вблизи 13 линий Hg, 11 линий Cd и 6 линий Tl. В большинстве случаев — это непрерывный спектр, не имеющий максимумов с нечетко определенной коротковолновой границей. Только в трех случаях с коротковолновой стороны линии наблюдались близко расположенные максимумы интенсивности, отнесение которых к определенным линиям спектра не вызывает сомнений. В нескольких случаях наблюдались максимумы интенсивности с длинноволновой стороны, на различных расстояниях от линии. Некоторые из них расположены настолько далеко от спектральных линий, что отнести их к какой-либо определенной линии не представляется возможным. Престон отмечает, что между полосами первого типа (отнесение которых к определенным мультиплетам не вызывает труда) имеется значительно больше сходства, чем между полосами второго типа.

Надо отметить, что теоретический анализ причин появления полос в эмиссионном спектре затруднен вследствие наличия ряда подобных факторов таких, как присутствие ионов и электронов, неоднородность концентрации излучающих атомов, температуры и т. д.

2. Наблюдения в спектре поглощения

а) Наблюдения при малых давлениях постороннего газа. Хотя появление в спектре ртути в присутствии постороннего газа новой полосы $\lambda 2528 \text{ \AA}$ было известно еще Муру¹⁵⁰ и Ольденбергу¹⁴⁶, систематическое исследование подобных полос было, по-видимому, впервые начато Ченом и его сотрудниками^{151–153, 78, 79}. При помощи спектрографа большой разрешающей силы была исследована полоса, появляющаяся с коротковолновой стороны второго дублета главной серии рубидия, в присутствии посторонних газов (H_2 , He, N_2 и Ne). Затем были исследованы вторые дублеты главных серий цезия и калия и третий дублет натрия¹⁵². В присутствии гелия полосы наблюдались также вблизи 4–7 дублетов главной серии лития⁷⁸. Недавно, с помощью более совершенной инфракрасной аппаратуры, удалось наблюдать полосы вблизи резонансного, третьего и высших дублетов главной серии Rb в присутствии ряда других газов⁷⁹. Наконец, совсем недавно, Чен и Ефименко¹⁵³ впервые показали, что у нескольких первых дублетов главной серии Rb и Cs узкие полосы возникают и с красной стороны и с фиолетовой, причем красная полоса более интенсивна.

Кроме благородных газов (а также N_2 и H_2), в качестве возмущающих частиц использовались молекулы парафинов. Исследования проводились с 14 различными типами молекул парафинов, свойства которых хорошо изучены. В результате было обнаружено более двухсот новых полос описываемого типа¹⁵³ (подробности — в оригинальных работах).

Узкие диффузные полосы, расположенные с красной стороны каждой из компонент резонансного дублета Na, Rb или Cs, удается разрешить только в том случае, когда возмущение создается газами с большим атомным или молекулярным весом, такими как ксенон и криптон или углеродами, более тяжелыми, чем пропан. Примеры «красных» полос в спектрах Rb/Xe и Cs/Xe проводятся на рис. 16. Красные полосы становятся заметными при давлении паров Rb или Cs порядка 10^{-3} мм рт. ст. или выше (температура в абсорбционной кювете равна $120-150^\circ \text{C}$) и давлении постороннего газа, большем 20 см рт. ст.*).

* Если давление возмущающего газа значительно меньше этого значения, необходимо увеличить концентрацию атомов Rb. Лишь при этом условии полосы будут достаточно интенсивны и могут наблюдаться.

Если увеличить давление паров (увеличив температуру в кювете до 200--270°С), то красные полосы перестают разрешаться, так как они сливаются с линиями поглощения Rb и Cs. При этих давлениях появляются фиолетовые полосы, интенсивность которых становится достаточно большой. Если температуру кюветы повысить еще сильнее (400--

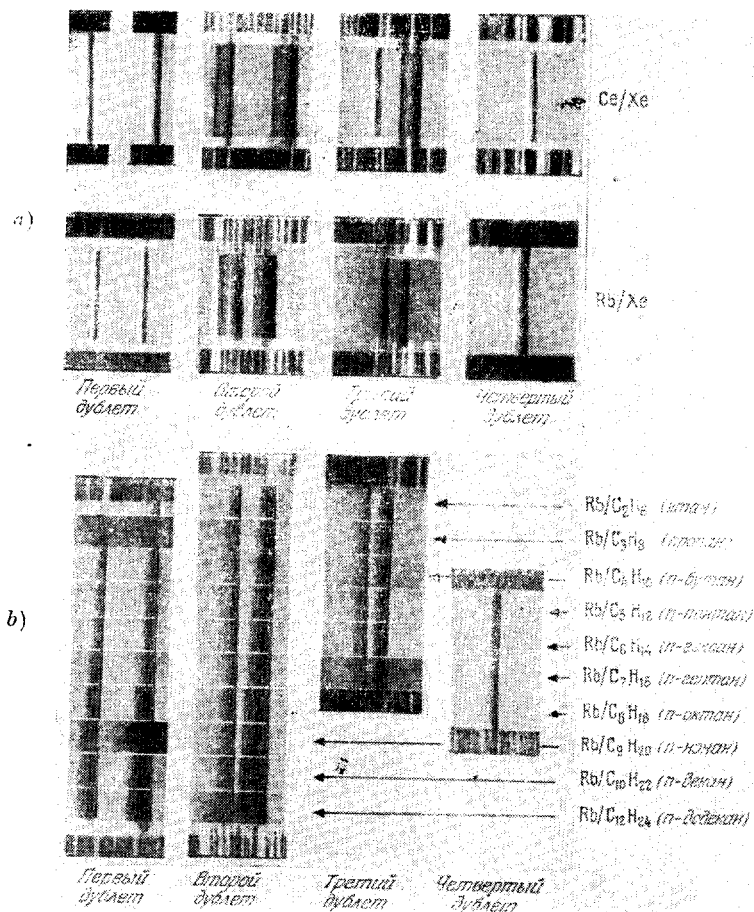


Рис. 16. а) Красные полосы Rb и Cs в присутствии ксенона: (1) — для резонансных линий, (2) — для второго дублета, (3) — для третьего дублета и (4) — для четвертого дублета главной серии. б) Красные полосы Rb в присутствии различных парафинов. (Согласно Чену и Ефименко 1934, б.)

500°С), то между компонентами резонансного дублета появляется ряд дополнительных полос. Возникновение этих полос обусловлено другими причинами, поэтому они описываются в специальном разделе.

1. Красные полосы. Как показано на рис. 16, красные полосы располагаются вблизи атомной линии и имеют вид одиночных максимумов поглощения. Легкие газы H_2 , D_2 , He, Ne, и N_2 не дают красных полос. Аргон и метан дают лишь красную асимметрию атомных линий. Более тяжелые благородные газы и исследованные углеводороды дают отчетливо разрешаемые красные полосы вблизи первых четырех дублетов главной

серии Na, Rb и Cs. Экспериментальные данные, касающиеся этих полос, можно суммировать следующим образом:

1) Расстояние (в см^{-1}) между полосой и соответствующей линией $\Delta\nu_m$ сильно зависит от номера члена серии. Для Kг и Хе, наибольшее значение $\Delta\nu_m$ соответствует второму дублету, тогда как для всех молекул парафинов — первому, причем $\Delta\nu_m$ быстро убывает при увеличении номера члена серии, как это показано в таблице IV. Начиная с пятого дублета, полосы перестают разрешаться.

Таблица IV

Значения $\Delta\nu_m$ (в см^{-1}) для красных полос, создаваемых посторонними газами вблизи различных членов главной серии щелочных металлов

	$\Delta\nu_m$ (1-й член)		$\Delta\nu_m$ (2-й член)		$\Delta\nu_m$ (3-й член)		$\Delta\nu_m$ (4-й член)	
	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$
Na/Xe	-26,6 ¹⁾	...	-76	...	-47	...	-16	...
Rb/Xe	-17,4	-33,3	-45,2	-43,5	-34,4	-21,0	-10,7	-9,5
Cs/Xe	-11,7	-31,4	-37,7	-52,7	-29,3	-29,4	-6,1	-9,4
Rb/n-октан	-64 ¹⁾	-76 ¹⁾	-53,0	-46,5	-21,9	-20,9	-10,5	-10,6
Cs/n-октан	-47 ¹⁾	-69 ¹⁾	-46,7	-49	-19,8	-19,9	-8,2	-9,7

1) Точность приводимых значений невелика, так как дополнительные максимумы вблизи атомных линий разрешаются с трудом.

2) Величины $\Delta\nu_m$ различны для компонент дублета. Для коротковолновых компонент $^2P_{3/2}$ резонансных линий расщепления $\Delta\nu_m$ всегда значительно больше, чем для длинноволновых компонент $^2P_{1/2}$. То же самое имеет место и для второго дублета главной серии Rb в случае, если давление создается Kг и легкими углеводородами (пропаном и бутаном). Если же давление создается Хе и более тяжелыми молекулами парафинов, то соотношение между интенсивностями компонент обратное. Различие в величинах $\Delta\nu_m$ в случае Хе становится малым для компонент третьего и четвертого дублетов главной серии Rb.

3) Красные полосы разрешаются только в том случае, когда давление создается тяжелыми газами. Как показано на рис. 17а и 17б, для данного дублета $\Delta\nu_m$ линейно возрастает с увеличением поляризуемости α атомов возмущающего газа. (В случае очень больших молекул возможно имеет место эффект насыщения.) Наклоны кривых почти одинаковы для Rb и Cs, а именно $0,31$ и $0,27 \text{ см}^{-1}/\alpha$ (α выражено в единицах 10^{-25} см^3) соответственно для компонент $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ второго дублета. Соответствующие значения для третьего дублета равны $0,11$.

4) По-видимому, величина $\Delta\nu_m$ для компоненты $^2P_{1/2}$ при одном и том же возмущающем газе немного больше для легких щелочных атомов. Достаточных данных на этот счет нет.

5) Положение максимумов полос существенно не меняется при повышении давления от $0,5$ до 2 атм , а также при повышении температуры от 120 до 190° C .

6) Ширины полос уменьшаются с уменьшением порядкового номера дублета и по порядку величины равны ширинам соответствующих атомных линий поглощения.

7) Отношение интенсивностей полосы и соответствующей атомной линии тем больше, чем меньше $\Delta\nu_m$ и ширина полосы. Если давление

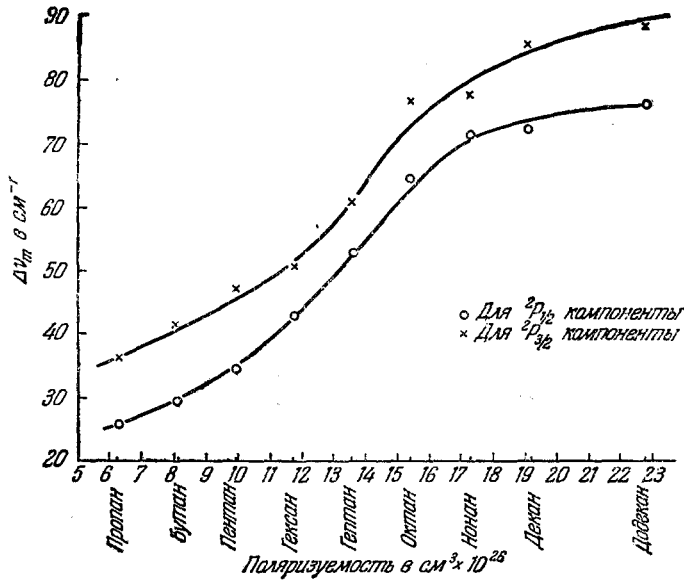


Рис. 17а. Зависимость $\Delta\nu_m$ от поляризуемости молекул парафинов для первого дублета главной серии Rb. (Согласно Чену и Ефименко 193а.)

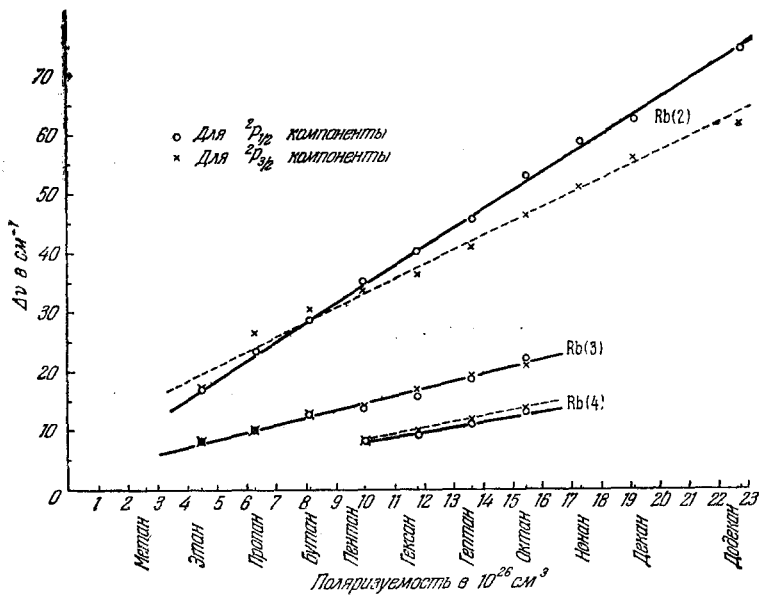


Рис. 17б. Зависимость $\Delta\nu_m$ от поляризуемости молекул парафинов для второго, третьего и четвертого дублетов главной серии Rb. (Согласно Чену и Ефименко 193а, б.)

возмущающего газа невелико, скажем, меньше 3 см рт. ст., интенсивность сильно зависит как от концентрации поглощающих атомов, так и от концентрации возмущающих молекул.

8) Красные полосы наблюдаются лишь в том случае, если при больших давлениях под действием того же возмущающего газа линия испытывает красный сдвиг.

II. Фиолетовые полосы. Фиолетовые полосы, т. е. полосы, расположенные с коротковолновой стороны атомных линий поглощения, появляются обычно при значительно больших температурах, чем красные. По своему виду и особенностям фиолетовые полосы резко отличаются от красных. Экспериментальные данные, касающиеся фиолетовых полос, также позволяют сделать ряд заключений.

1') Фиолетовые полосы значительно слабее красных. Хотя непосредственное измерение относительной интенсивности красных и фиолетовых полос до сих пор не приводилось, можно грубо оценить величину этого отношения по давлению, при котором полосы начинают наблюдаться. По таким оценкам отношение интенсивностей примерно равно 100.

2') Фиолетовая полоса или фиолетовые полосы вблизи резонансных линий щелочных атомов наблюдаются всегда, независимо от того, каким газом создается давление, тогда как красные полосы наблюдаются только для тяжелых газов, создающих красный сдвиг.

3') Полосы располагаются с коротковолновой стороны дублета (как целого). Значения $\Delta\nu_m$, приводимые в таблице V, отсчитываются от коротковолновой компоненты ${}^2P_{3/2}$ дублетов.

Таблица V

Значения $\Delta\nu_m$ (в см^{-1}) для ряда фиолетовых полос

Щелочной атом \ Посторонний газ	Посторонний газ						
	H ₂	He	N ₂	Ne	Ar	Kr	Xe
Na (1)	1203	1200	1201	1086	1069	906	853
Na (2)	136	50
Na (3)	52	50	55	53
K (2)	230	174	174	62
Rb (1)	921	778	718	448	433	342	334
Rb (2)	133	98	112	38	22
Rb (3)	18
Cs (1)	428	356	408	231	213	151	134
Cs (2)	78	64	60	29
Cs (3)	12

4') Вблизи резонансной линии могут наблюдаться несколько максимумов. Величины $\Delta\nu_m$ для фиолетовых полос вблизи резонансных линий значительно больше, чем для красных полос, но с увеличением порядкового номера дублета убывают быстрее. Величина $\Delta\nu_m$ для второго дублета Rb/He, Rb/Ne и Rb/Ar меньше, чем для первого соответственно в 8, 12 и 20 раз.

Если в случае Rb/Kr и Xe/Kr значения $\Delta\nu_m$ убывают также быстро, то для вторых дублетов $\Delta\nu_m$ должно быть равно соответственно 11 и 8 см^{-1} . Таким образом, экспериментально эти полосы не разрешаются.

Для третьего дублета спектра поглощения Rb, в тех случаях, когда давление создается тяжелыми газами, фиолетовые полосы не наблюдались.

В случае легких газов расщепление настолько мало, что наблюдается лишь фиолетовая асимметрия.

5') Как показано в таблице V, значения $\Delta\nu_m$ для фиолетовых полос (в противоположность тому, что имело место для красных) уменьшаются с увеличением атомного веса поглощающего атома. Например, при одном и том же возмущающем газе величины $\Delta\nu_m$ для Na (1) больше в 1,5-2,6 раза, чем для Rb (1). Последние в свою очередь в два раза больше, чем для Cs.

6') Наиболее сильно различие между фиолетовыми и красными полосами проявляется в зависимости $\Delta\nu_m$ от типа взаимодействующих частиц. В противоположность тому, что имело место для красных полос, величины $\Delta\nu_m$ уменьшаются с увеличением молекулярного веса возмущающего газа или остаются постоянными (например, для молекул парафинов). Этот вопрос подробнее обсуждается в следующем параграфе.

7') Ширина полос тем больше, чем больше $\Delta\nu_m$.

8') Положение полос существенно не меняется при изменении давления от 0,5 до 10 атм. Кроме того, пункт 7 для красных полос справедлив и в данном случае. Случай очень высоких давлений обсуждается ниже.

Фиолетовые полосы вблизи резонансных линий, создаваемые различными газами для данного атома щелочного металла, можно в соответствии с величиной $\Delta\nu_m$, как это следует из рис. 18, разделить на три группы:

а₁) Широкая полоса—атом щелочного металла (1)/He, расположенная очень далеко от соответствующей резонансной линии.

б₁) Полосы с двойным максимумом—атом щелочного металла (1)/Ne и атом щелочного металла (1)/Ar; наиболее интенсивный максимум $\Delta\nu_{m1}$ расположен значительно ближе к соответствующей атомной линии, чем в случае а₁). Второй максимум $\Delta\nu_{m2}$ находится между первым максимумом и атомной линией.

в₁) Полосы атом щелочного металла (1)/Kr и атом щелочного металла (1)/Xe, также с двумя максимумами, но $\Delta\nu_{m1}$ еще меньше, чем в случае б₁). Это различие в характере полос, возможно, связано с различием в плотности электронного облака возмущающих атомов. Атомы He, Ne, Ar, Kr и Xe имеют, примерно, одинаковые атомные радиусы. Вместе с тем, число электронов, дающих вклад в плотность электронного облака на периферии атома, различно. Для He это s^2 электроны, для Ne и Ar— s^2p^6 и для Kr и Xe— $s^2p^6d^{10}$.

Точно так же фиолетовые полосы щелочный атом—парафин, расположенные вблизи резонансной линии, можно разделить на три группы:

а₂) Давление создается метаном. Расщепление $\Delta\nu_m$ меньше, чем для любого другого исследованного углеводорода, причем $\Delta\nu_{m2}$ меньше, чем $\Delta\nu_{m1}$. Эти полосы по своему типу очень близки к случаю б₁)⁷⁹.

б₂) Давление создается этаном и пропаном. В этом случае полосы имеют всего один максимум. Величины $\Delta\nu_m$ для этана и пропана, примерно, одинаковы.

в₂) Давление создается бутаном и более тяжелыми парафинами. Полосы имеют два максимума, причем величины $\Delta\nu_{m1}$ для всех газов данной группы, примерно, одинаковы. С увеличением молекулярного веса возмущающих молекул, расщепление $\Delta\nu_{m1}$ немного уменьшается, а $\Delta\nu_{m2}$ увеличивается. Менее интенсивный максимум отстоит дальше от атомной линии $\Delta\nu_{m2} > \Delta\nu_{m1}$.

По своему виду полосы этой группы близки к полосам, наблюдаемым в присутствии N₂⁷⁹.

Зависимость $\Delta\nu_m$ от массы возмущающей молекулы можно выяснить, лишь сравнив действие газов H₂ и D₂. Общий вид и положение полос

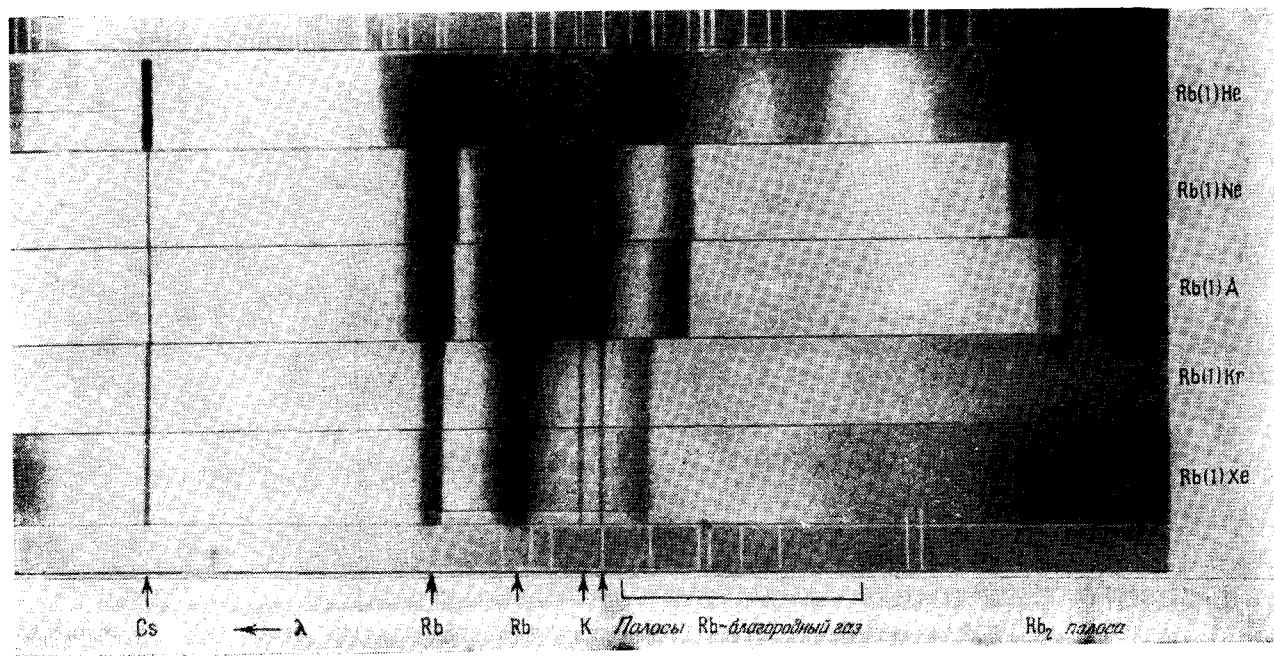


Рис. 18. Фиолетовые полосы вблизи резонансной линии Rb, создаваемые благородными газами. (Согласно Чену и Ефименко ¹⁹³⁰). Спектр содержит также линии примесей K и Cs.

Cs/H_2 и Cs/D_2 в пределах точности эксперимента совершенно одинаковы, хотя полоса Cs/D_2 немного резче, чем Cs/H_2 ^{153b}.

Новые полосы вблизи линий поглощения атомов щелочных металлов наблюдались и в том случае, когда возмущение создается такими же атомами (собственное давление).

б) Наблюдения при больших давлениях постороннего газа. Робин и Робин^{84, 86} наблюдали фиолетовую полосу около линии Hg 2537 Å в спектре паров ртути в присутствии аргона, азота и гелия. Эта полоса перекрывается с уширенной атомной линией, что приводит к смещению максимумов и делает невозможным измерение уширения линии. (Аналогичная ситуация возникает при исследовании уширения линии Rb 4201 Å гелием¹⁰³.) Интенсивность полосы быстро возрастает при увеличении концентрации аргона и при давлении около 30 атм—становится больше интенсивности основной линии. При увеличении давления аргона или азота максимум фиолетовой полосы сначала смещается в длинноволновую сторону, затем в области давлений 250—400 атм аргона или 150—350 атм азота почти не смещается (максимуму полосы в случае аргона соответствует λ 2530 Å и в случае азота λ 2531,1 Å) и при дальнейшем увеличении давления смещается в сторону коротких волн.

Авторы относят это смещение максимума за счет изменений поляризуемостей поглощающего атома и возмущающей молекулы. В работе¹⁵⁵ было показано, что для бездипольных сферических молекул при повышении давления до нескольких сотен атмосфер поляризуемость сначала возрастает, а затем начинает убывать.

При повышении давления N_2 до 5000 атм и давления аргона до 6000 атм (температура 95°—160° С) Робин и Водар¹⁵⁶ наблюдали появление второй полосы, расположенной с коротковолновой стороны от первой. При повышении концентрации гелия фиолетовая полоса (которая появляется при давлении 250 атм и при давлении 600 атм расположена при 2522 Å) смещается в фиолетовую сторону (максимум полосы при давлении в 1400 атм соответствует λ 2516 ± 1,5 Å).

Слабая и широкая фиолетовая полоса наблюдается также в спектре Na (5565 ± 10 Å⁷²) при очень больших давлениях аргона (1000 атм при температуре 400° С). Полоса Na (1)/A, обнаруженная Ченом и Стауффером при малых давлениях, расположена при 5543,5 ± 5 Å. Это показывает, что при больших давлениях полоса смещается в красную сторону. Согласно работе⁸⁵ при повышении давления до величины, соответствующей о. п. 120, полоса Rb (1) A смещается также в красную сторону (от 7575 ± 10 Å до 7630 ± 20 Å). При дальнейшем повышении давления, вплоть до о. п. 390 имеет место коротковолновый сдвиг (7480 ± 30 Å). Полоса Rb (1)/He наблюдается при о. п. 100 и с повышением давления смещается в сторону коротких волн (7250 ± 30 Å при о. п. 300, 260° С).

Наблюдались также две полосы K (1)/A при давлениях, соответствующих о. п. 300 и 280° С (7370 и 7670 ± 30 Å). Вторую из этих полос можно наблюдать лишь при больших плотностях.

Согласно имеющимся экспериментальным данным поведение фиолетовых полос при повышении давления постороннего газа характеризуется следующими чертами:

1) Для газов, которые создают красный сдвиг атомных линий, полоса сначала смещается в красную сторону, а затем при повышении давления направление сдвига меняется.

2) Для газов, создающих фиолетовый сдвиг атомных линий при повышении давления полоса смещается в сторону коротких волн.

3) Интенсивность полос увеличивается с повышением давления.

4) Для газов, создающих красный сдвиг атомных линий, фиолетовая полоса значительно менее интенсивна, чем для газов, создающих фиолетовый сдвиг.

До настоящего времени нет экспериментальных данных о сдвиге «красных полос», обнаруженных недавно в спектрах щелочных металлов^{79, 153}. Надо отметить, что согласно 1) и 2) сдвиг фиолетовых полос зависит от давления таким же образом, как и сдвиг самих атомных линий. В настоящее время возможна лишь качественная интерпретация всех этих эффектов. Для того чтобы на основании простого механизма объяснить появление и красных и фиолетовых полос, необходимо, следуя идеям Куна¹⁴⁶, Ольденберга¹⁴⁷ и Престона¹⁴⁹, допустить, что потенциальная кривая имеет очень сложный вид. Этот механизм аналогичен тому, который используется в статистической теории крыла линии, изложенной в разделе II. В. Частота поглощаемого света определяется разностью потенциалов $V'(R) - V''(R)$ (энергия атома, как функция расстояния до возмущающей частицы) для начального и конечного состояний, так как предполагается, что энергия теплового движения не меняется при электронном переходе. Эта разность зависит от R и может иметь как минимум, так и максимум. Минимум ответствен за красную полосу, максимум—за фиолетовую. В тех случаях, когда возможны несколько максимумов и минимумов, можно ожидать появления нескольких полос.

Для легких газов, таких как He, H₂ и Ne, красные полосы не наблюдались. Это связано с малостью поляризуемости этих атомов и отсутствием по этой причине достаточно выраженного минимума. Поскольку разность потенциалов $V' - V''$ имеет максимум при малых межатомных расстояниях R , а радиальная функция распределения возмущающих частиц быстро спадает при уменьшении R , интенсивность фиолетовых полос при малых давлениях обычно очень мала. При больших давлениях интенсивность этих полос сильно возрастает, по-видимому, вследствие уменьшения среднего расстояния между атомами. Хотя соображения такого типа можно использовать для объяснения ряда наблюдаемых явлений, надо иметь в виду, что это рассмотрение далеко несовершенно. Чтобы объяснить появление вблизи атомной линии нескольких полос, необходимо предположить, что потенциальные кривые имеют несколько максимумов и минимумов. Это крайне маловероятно, хотя взаимодействие на близких расстояниях и очень сложно.

Красные и фиолетовые полосы появляются вследствие возмущения, связанного с тепловым движением возмущающих частиц. Каким образом становится возможным уширение линии, превышающее в несколько раз (в энергетических единицах) энергию теплового движения,—остается неясным. Обычно статистическая теория не приводит к очень большим ошибкам даже в тех случаях, когда она неприменима. Правда, квантово-механическое рассмотрение близких столкновений до сих пор не было проведено. Квазиклассическое приближение (метод В. К. Б.) становится неприменимым, когда потенциал сильно меняется на расстояниях порядка длины волны де-Бройля для возмущающей частицы⁹⁸. Считать поэтому возмущающую частицу точкой, как это делается в ударной теории, нельзя. Правильнее было бы рассмотреть волновой пакет. Межатомные расстояния, ответственные за появление красных и фиолетовых полос, как раз такого порядка, когда существенным становится квантово-механический характер взаимодействия. Взаимодействие на малых расстояниях, по этой причине опускалось из рассмотрения в разделах II. Б, В и Г.

Г. УШИРЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛОС В ИНФРАКРАСНОМ СПЕКТРЕ

Еще с 1889 г. известно, что добавление непоглощающего постороннего газа к поглощающему меняет поглощение света в инфракрасной области спектра^{157а}. С другой стороны, согласно закону Бэра^{157б} каждая молекула газа поглощает независимо, и коэффициент поглощения пропорционален концентрации поглощающих молекул. Это расхождение было отнесено за счет молекулярных столкновений в смеси газов¹⁵⁸ и позднее объяснялось ударным уширением молекулярной линии поглощения¹⁵⁹. Количественное исследование влияния различных непоглощающих газов на интенсивность полос поглощения 4,5 μ N₂O и 4,66 μ CO ($T=298^\circ$ К) было проведено Гроссом и Даниэльсом¹⁶⁰ с помощью прибора средней разрешающей силы. Эффективное сечение, определяющее увеличение инфракрасного поглощения вследствие добавления постороннего газа, оказалось пропорциональным газокINETическому. Аналогичные измерения были проведены Когесхоллом и Сэйером¹⁶¹ для полос 7,65 μ метана, 4,3 μ CO₂ и 14,8 μ изобутилена. Результаты приведены на рис. 19.

Эти исследования показали, что влияние ряда газов на поглощающие молекулы зависит от свойств поглощающих молекул и длины волны излучения, аналогично тому, что имело место для атомных спектров.

Обычно при измерении коэффициента поглощения спектрометр настраивается таким образом, что пропускается излучение частоты ν_i . Непосредственно измеряется пропускательность T_i . Фактически всегда проходит полоса частот конечной ширины, определяемой аппаратной функцией спектрометра $f(|\nu - \nu_i|, a)$ где a — ширина входной щели. Пропускательность T_i определяется соотношением I_i/I_{0i} , где I_{0i} — интенсивность, проходящая через спектрометр и поглощающую кювету, когда газ из кюветы откачан, I_i — интенсивность, проходящая через прибор и кювету, наполненную поглощающим газом. Если посредством I_ν обозначить спектральный состав излучения, падающего на щель спектрометра после прохождения пустой кюветы, то

$$T_i = \frac{I_i}{I_{0i}} = \frac{\int_0^\infty I_\nu \exp\left(-\frac{k(\nu)l}{l}\right) f(|\nu - \nu_i|, a) d\nu}{\int_0^\infty I_\nu f(|\nu - \nu_i|, a) d\nu}, \quad (142)$$

где l — длина столба поглощающего газа и $k(\nu)$ — коэффициент поглощения. При учете ударного затухания $k(\nu)$ имеет вид

$$k(\nu) = \sum_m k_m(\nu) = \sum_m \frac{\alpha_m}{2\pi^2 \left[(\nu - \nu_m)^2 + \left(\frac{1}{2\pi\tau}\right)^2 \right]}. \quad (143)$$

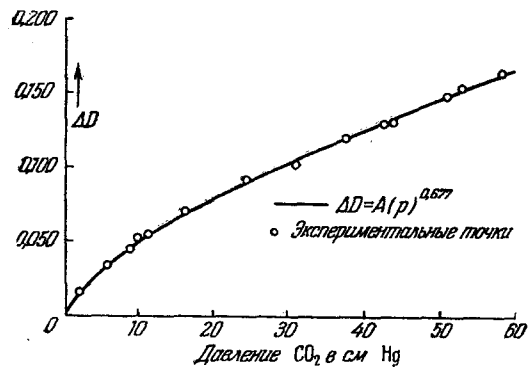


Рис. 19.3 Зависимость оптической плотности метана от давления постороннего газа при постоянном давлении метана. (Согласно Когесхоллу и Сэйеру¹⁶¹.)

Здесь индексом m отмечается отдельная линия поглощения, ν_m и a_m — положение ее максимума и полный (интегральный) коэффициент поглощения. Если предположить для простоты, что расстояние между линиями достаточно велико и что спектральный интервал, пропускаемый прибором, достаточно мал, настолько, что I_ν можно считать постоянным, то выражение (142) дает

$$T_i = \frac{\int_0^\infty \exp \left\{ \frac{-a_m l}{2\pi^2 \tau \left[(\nu - \nu_m)^2 + \left(\frac{1}{2\pi\tau} \right)^2 \right]} \right\} f(|\nu - \nu_i|, a) d\nu}{\int_0^\infty f(|\nu - \nu_i|, a) d\nu}. \quad (144)$$

Для дальнейших вычислений необходимо знать функцию $f(|\nu - \nu_i|, a)$. Ланденбург и Рейхе¹⁶² предположили, что функция $f(|\nu - \nu_i|, a)$ постоянна внутри интервала $\nu_i - a$; $\nu_i + a$ и равна нулю вне его. Деннисон¹⁶³ использовал в качестве этой функции гауссово распределение $\exp \left[\frac{-2,77(\nu - \nu_i)^2}{a^2} \right]$. Нильсен, Торнтон и Дэль¹⁶⁴ провели вычисление для функции f , имеющей вид треугольника с вершиной на частоте $\nu = \nu_i$ и основанием $2a$ ($\nu_i - a$, $\nu_i + a$).

Предполагая, что $\left(\frac{1}{2\tau} \right) \ll \frac{al}{\tau} < 2(\pi a)^2$, для $\nu = \nu_i$ можно получить в этом случае

$$T_m = 1 - 2 \frac{\left(\frac{al}{2\pi\tau} \right)^{\frac{1}{2}}}{a} + \dots \approx \exp \left[-2 \left(\frac{al}{2\pi\tau} \right)^{\frac{1}{2}} / a \right], \quad (145)$$

и для гауссова распределения

$$T_m = \exp \left[\frac{-1,879 \left(\frac{al}{2\pi\tau} \right)^{\frac{1}{2}}}{a} \right]. \quad (146)$$

Таким образом, результат крайне нечувствителен к виду функции $f(|\nu - \nu_i|, a)$. Эти выражения с успехом использовались в случае изолированных резких линий поглощения. В общем случае выражение (144) необходимо интегрировать численно.

В инфракрасном спектре многоатомных молекул отдельные линии поглощения расположены обычно настолько близко друг к другу, что в спектральном интервале, выделяемом прибором, всегда содержится большое число этих линий. Эльзассер рассмотрел идеализированный случай, когда линии поглощения идентичны и эквидистантны¹⁶⁵. Используя выражения (142) и (143) и положив $a_m = \text{const}(a)$ и $\nu_m = md$, где d — расстояние между линиями (в единицах частоты), он получил для случая малых значений $1/d\tau$ (малые давления)

$$T = 1 - \Phi \left(\frac{\left(\frac{al}{2\tau} \right)^{\frac{1}{2}}}{d} \right), \quad (147)$$

где Φ — интеграл вероятности ошибок. Для больших значений $1/d\tau$ (большие давления)

$$I = \exp \left[-\frac{al}{d} \operatorname{th} \frac{1}{d\tau} \right] \cdot J_0 \left(i \frac{\frac{al}{d} \operatorname{th} \frac{1}{d\tau}}{\operatorname{ch} \frac{1}{d\tau}} \right), \quad (148)$$

где J_0 — функция Бесселя нулевого порядка.

Приведенные выше выражения пригодны лишь для предельных случаев. В действительности не встречаются ни изолированные линии, ни строго эквидистантные, а имеет место промежуточный случай.

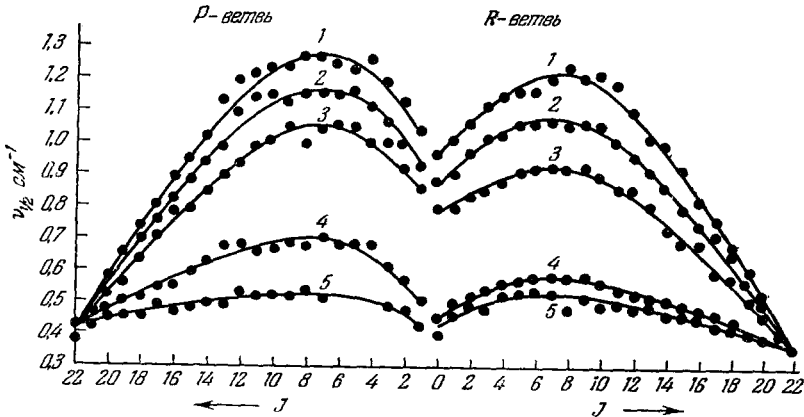


Рис. 20. Полуширины ротационных компонент полосы 0—3 NCH, при различных давлениях поглощающего газа (согласно Кортуму и Верлегеру¹⁶⁸) — 1: $p=550$ мм; 2: $p=450$ мм; 3: $p=300$ мм; 4: $p=150$ мм; 5: $p=75$ мм.

Колебательно-вращательные полосы общего типа были рассмотрены Матосси и его сотрудниками¹⁶⁶. Тем не менее, приведенные выше для предельных случаев выражения дают правильную функциональную зависимость поглощения от давления и оптической плотности.

Выше мы ограничивались случаем лорентцевского уширения. Для газов, молекулы которых имеют большие дипольные моменты, можно ожидать существенного отклонения от формул (147) — (148).

Если использовать аппаратуру высокой разрешающей силы, то может оказаться возможным измерение полуширины отдельной ротационной компоненты полосы поглощения. Герцберг и многие другие¹⁶⁷ исследовали уширение ротационных линий HCN, под действием собственного давления газа.

Кортум и Верлегер¹⁶⁸ исследовали также уширение тех же линий под действием и собственного давления газа и давления посторонних газов. Ими были измерены ширины ротационных компонент P - и R -ветвей колебательно-вращательной полосы $1,0380 \mu$ HCN (колебательный переход 0—3). Уширение полосы поглощения HCN под действием собственного давления газа в интервале давлений $75 + 550$ мм рт. ст. показано на рис. 20.

Надо отметить, что полуширины ротационных компонент P - и R -ветвей имеют наибольшие значения при $J \cong 8$ (наиболее заселенные уровни). Уширение линий линейных полярных молекул затруднительно интерпретировать вследствие сложности вычисления энергии взаимодействия. Для молекул HCN может иметь место взаимодействие двух типов —

ротационное и дипольное, хотя свободно вращающаяся молекула и не имеет в среднем постоянного дипольного момента. Как было показано в разделе П. А. 2. б. I., диполь-дипольное взаимодействие для низких ротационных состояний должно определяться законом R^{-3} , так как в этом случае возмущение вследствие теплового движения превышает ротационное расщепление $\hbar^2 J/I$ (I — момент инерции молекулы). При этом различие в энергии взаимодействия для состояний, участвующих в радиационном переходе $J - 1 \rightarrow J$ в соответствии с выражением (17) будет равно $0,2 \text{ cm}^2 / JR^3$. Таким образом, наибольших полуширин можно ожидать при малых значениях J . В случае собственного давления в добавление к этому взаимодействию две молекулы с $\Delta J = \pm 1$ испытывают еще резонансное взаимодействие. Это резонансное взаимодействие приводит к дополнительному уширению, зависимость которого от J

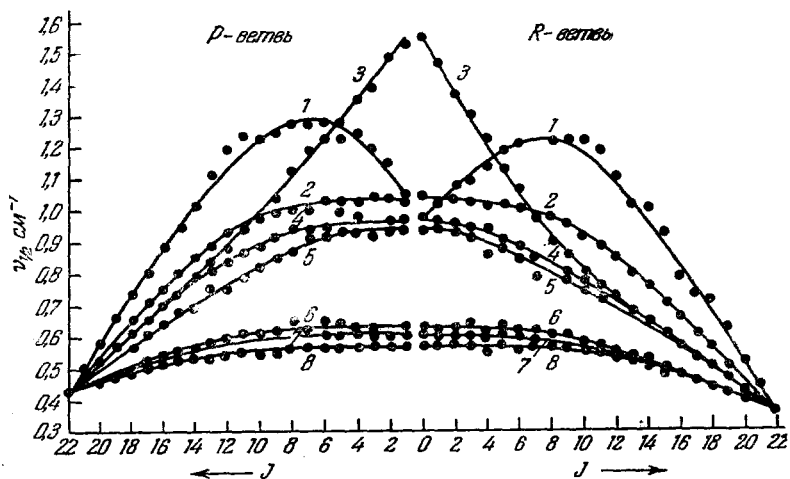


Рис. 21. Полуширины ротационных компонент полосы 0—3 HCN, при добавлении различных посторонних газов.

определяется выражением (13). Это уширение максимально для наиболее заселенных ротационных уровней $J \cong 8$. Полное уширение определяется обоими эффектами — ротационным резонансом и диполь-дипольным взаимодействием.

Чем больше давление, тем быстрее убывает полуширина с увеличением J . Абсолютные значения полуширин для компонент R -ветви меньше, чем для P -ветви. Это было теоретически предсказано Линдхольмом¹⁶⁷ на основании формулы Лондона³⁶. Среднее для данной плотности значение полуширины ротационной компоненты в исследованной области давлений строго пропорционально давлению. Наклон кривой, примерно, равен $9,10 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{мм рт. ст.}$

На рис. 21 приводятся значения полуширин ротационных компонент P - и R -ветвей полосы 0—3 HCN, уширенных различными посторонними газами. Измерения проводились при парциальном давлении HCN, 75 мм рт. ст. и полном давлении 550 мм рт. ст. Надо отметить, что в этом случае наибольшие значения полуширин соответствуют не наиболее заселенным уровням, а уровням с малыми значениями J . Это связано с тем, что в данном случае резонансное взаимодействие не имеет места. Уменьшение полуширины ротационных компонент обеих ветвей с увеличением J особенно отчетливо проявляется в случае HCN/C₂H₂Cl₂.

На рис. 22 приводится зависимость среднего для данной полосы значения полуширины $\Delta\nu_{1/2}$ от произведения $\mu\mu'$, где μ и μ' — дипольные моменты возмущающих молекул и молекул HCN. Как видно из рис. 22, при малых значениях μ $\Delta\nu_{1/2}$ медленно возрастает. Начиная с $\mu > 0,75$, $\Delta\nu_{1/2}$ пропорционально μ . Ротационные компоненты полос поглощения HCl, H₂O и CO₂, расположенных в близкой инфракрасной области спектра, имеют ширины того же порядка величины. Уширение находится в соответствии с теоремой Лорентца: линии имеют дисперсионную форму и полуширины примерно пропорциональны давлению.

Кузон^{169, 170} исследовал возмущение основной полосы поглощения HCl (3000 см⁻¹) газами N₂, Ar, He, H₂ и O₂ и полосы 2100 см⁻¹ CO газами N₂ и Ar при давлениях до 1000 атм. Измерения проводились на спектрометре Церкни — Элмера с призмами из LiF.

Если давление создается газами He, H₂ или Ar, ротационная структура P-ветви полосы поглощения HCl разрешается вплоть до давлений, соответствующих о. п. 350, P- и R-ветви разрешаются в виде отдельных максимумов вплоть до максимального давления Ar, соответствующего о. п. 450. Если давление создается азотом, то ротационная структура разрешима лишь до о. п. 170. Возмущение возрастает в следующем порядке: He, H₂, Ar, O₂, N₂. В случае HCl/N₂ вблизи запрещенной Q-ветви наблюдается максимум поглощения. Интенсивность этого максимума быстро возрастает с увеличением давления. Как и должно иметь место для поглощения, $I = \int a(\nu) d\nu$ в области давлений до о. п. 50 линейно растет с увеличением плотности (для газа N₂ быстрее, чем для Ar). Для CO изменение интенсивности меньше, чем для HCl (молекула CO имеет меньший дипольный момент).

В случае колебательно-вращательных полос некоторых других многоатомных молекул, таких как NH₃, уширение не обнаруживает зависимости от J , в то время как возрастание полуширины с давлением отчетливо наблюдается. В спектрах поглощения других молекул, таких как CH₄, при тех же условиях наблюдаются резкие линии¹⁷³.

В тех случаях, когда полуширина отдельной ротационной компоненты настолько мала, что не может быть непосредственно измерена с помощью спектрографов обычной разрешающей силы, представляется возможным косвенно оценить величину полуширины по зависимости от давления полного поглощения (см., например,¹⁷⁴). Из выражения¹⁴⁷ следует, что $T \approx 1 - 2 \left(\frac{al}{2\tau} \right)^{1/2} / d$ или $\frac{dT}{d(p^{1/2})} = -2 \left(\frac{al}{2\tau_0} \right)^{1/2} \frac{1}{d}$, где $\frac{1}{\tau} = \left(\frac{1}{\tau_0} \right) p$, p — полное давление и $\frac{1}{\tau_0}$ число столкновений в единицу времени при $p=1$. Таким образом, по наклону кривой $T(p^{1/2})$, т. е. по значению производной $\frac{dT}{d(p^{1/2})}$ можно определить полуширину $\frac{1}{2\pi\tau_0}$, соответствующую $p=1$. Этим методом Пеннер и Вебер определили

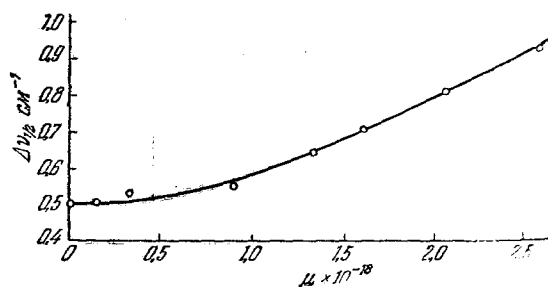


Рис. 22. Зависимость среднего значения полуширины ротационной компоненты полосы 0—3 HCN от дипольного момента молекул посторонних газов.

полуширины ротационных компонент основной полосы поглощения CO/H_2 и CO/Ar . В первом случае полуширина равна $0,077 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$, во втором — $0,040 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$. Определенная аналогичным образом полуширина первого обертона CO/H_2 оказалась равной $0,063 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$. Эти значения полуширины несколько меньше, чем в случае CO/H_2 , когда для основной полосы полуширина равна $0,10 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$, а для обертона $0,12 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ ¹⁷⁵.

Бенеш и Элдер¹⁷⁶, используя метод уравнивания ширин, исследовали уширение отдельных ротационных линий $J = 2 \rightarrow J = 3$ полосы поглощения $3,4 \mu \text{HCl}$ и $J = 4 \rightarrow J = 5$ полосы $3,25 \mu \text{CH}_4$. Давлением постороннего газа линия поглощения уширяется до определенного предела. Количество добавляемого газа, необходимое для создания этого определенного, за-

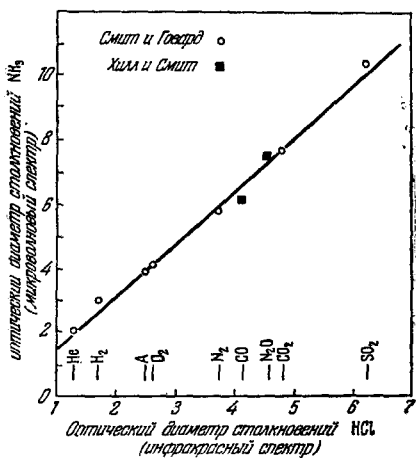


Рис. 23. Сравнение оптических диаметров столкновений молекул NH_3 (микроволновый спектр) и HCl (инфракрасный спектр). (Согласно Бенешу и Элдеру¹⁷⁶.)

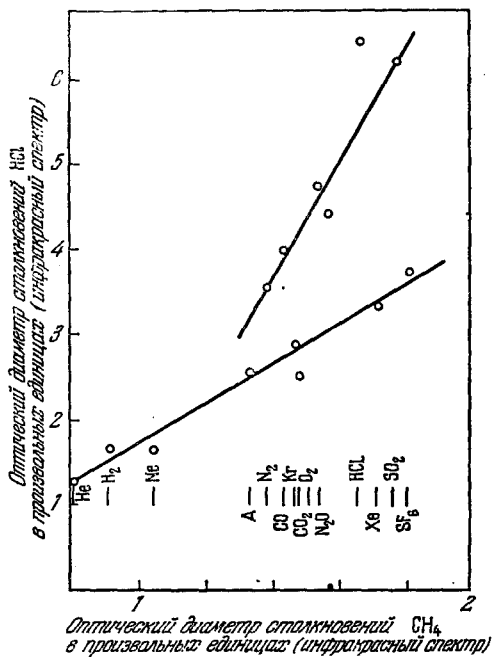


Рис. 24. Сравнение относительных оптических диаметров столкновений молекул HCl и CH_4 (инфракрасный спектр). (Согласно Бенешу и Элдеру¹⁷⁶.)

ранее выбранного уширения, может служить мерой эффективности уширения данным газом.

С помощью определенной таким образом уширяющей способности различных газов для линии поглощения HCl были вычислены относительные значения эффективных оптических диаметров столкновений. Было проведено также сравнение (рис. 23) полученных этим методом диаметров столкновений с экспериментальными данными об уширении теми же газами линии поглощения микроволнового спектра NH_3 (Смит и Говард⁴² и Хилл и Смит¹⁷⁷). Частоты, соответствующие сравниваемым линиям HCl (колебательно-вращательный спектр и инверсионный спектр), отличаются, примерно, в 3000 раз (соотношение между периодом $\frac{2\pi}{\omega}$ и длительностью столкновений в этих случаях различно). Кроме того, молекулы HCl и NH_3 имеют различные дипольные моменты. Тем не менее из рис. 23 следует, что в этих существенно различных случаях имеет место сходство механизмов уширения.

Для того чтобы выяснить влияние дипольного момента Бенеш и Элдер¹⁷⁶ провели также сравнение относительных значений эффективных диаметров столкновений для молекулы HCl и бездипольной молекулы CH₄ (рис. 24).

Все точки, за исключением одной, соответствующей собственному давлению HCl (увеличение эффективного сечения в этом случае связано с резонансным взаимодействием), располагаются вблизи двух прямых. Нижняя прямая соответствует молекулам с высокой симметрией, а именно пяти благородным газам и SF₆. Как и прямая линия на рис. 23, она проходит вблизи начала координат. Это, возможно, является указанием на то, что взаимодействие зависит от поляризуемости возмущающих молекул. Между дипольным моментом поглощающей молекулы и величиной взаимодействия определенной связи нет.

Значительно больший наклон второй линии связан с наличием дипольного момента у молекулы HCl. Таким образом, взаимодействие, обусловленное этим дипольным моментом, добавляется к общему для всех молекул взаимодействию, характеризующему нижней прямой. Это является источником трудностей при интерпретации экспериментальных данных. В то время как взаимодействие какой-либо определенной группы молекул можно объяснить, принимая во внимание один лишь постоянный дипольный момент, индуцированный дипольный момент или квадрупольный момент взаимодействующих молекул; в общем случае надо учитывать, по крайней мере, взаимодействие двух типов.

Д. УШИРЕНИЕ ЛИНИЙ МИКРОВОЛНОВОГО СПЕКТРА

В микроволновой части спектра (сантиметровые волны) может быть достигнута значительно большая точность измерения поглощаемой интенсивности, чем в оптической области. Вследствие этого исследования формы спектральных линий и измерения их ширины были проведены в области давлений от одной атмосферы до 0,01 мм рт. ст. и меньше. В случае малых давлений множественными столкновениями можно пренебречь, поэтому применима формула Ван-Флека — Вейскопфа (36а). Все же теория недостаточно совершенна для того, чтобы объяснить все экспериментальные данные.

В целом ряде работ исследовалось уширение под действием собственного давления газа¹⁷⁸, например, уширение в инверсионном спектре аммиака^{47, 177, 179} ($\rho \cong 14 \text{ \AA}$ для линии (3,3)), в спектре кислорода¹⁸⁰ ($\rho \cong 5 \text{ \AA}$ для линии $J = 6 \rightarrow 8$), воды¹⁸¹ ($\rho \cong 10 \text{ \AA}$ для линии $J = 5_{-1} \rightarrow 6_{-5}$), метил галогидов¹⁸² ($\rho \cong 8 \text{ \AA}$) и более простых линейных молекул (ICI¹⁸³, OCS^{183a, 47, 192}, ICN, ClCN, BrCN^{183b, 193}, CH₂O^{183c}; $\rho \cong 10 \div 20 \text{ \AA}$).

Во всех случаях указываются значения эффективных диаметров столкновений ρ . В качестве примера на рис. 25 приводится участок спектра поглощения аммиака при различных давлениях. При давлении в 10 см рт. ст. линии становятся настолько широкими, что тонкая структура перестает разрешаться.

Результаты всех работ свидетельствуют о том, что при малых давлениях, примерно в области 0,5 мм ÷ 10 см рт. ст. ширина линий линейно растет с увеличением давления, а сдвига линии не наблюдается. Правда, для аммиака, когда давление высоко (около 30 см рт. ст.), имеет место отчетливый сдвиг в сторону малых частот¹⁷⁹, как это показано на рис. 26. При давлениях больше двух атмосфер резонансная частота стремится к нулю. При этих давлениях возрастание ширины с увеличением давления прекращается. Ширина скорее уменьшается с

увеличением давления. При давлениях, больших четырех атмосфер, ширина линии снова возрастает с давлением.

Эта зависимость уширения (и особенно сдвига) от давления получила полуколичественное объяснение¹⁸⁴. Маргенау³⁵ в рамках простой модели вычислил с помощью вариационного метода сдвиг уровней 2 и 3 молекулы NH_3 , а также вероятность перехода между ними вследствие диполь-дипольного взаимодействия. Он показал, что линия, соответствующая инверсионному переходу, под действием возмущения расщепляется на две или три линии. В каждом из этих случаев интенсивность одной

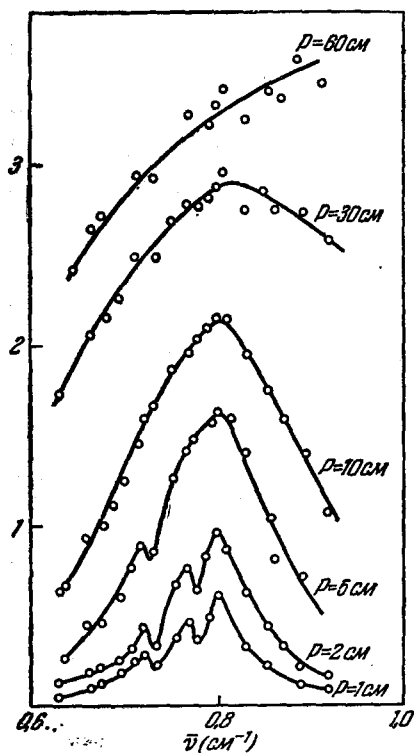


Рис. 25. Кривые поглощения для аммиака при различных давлениях. (Согласно Блани и Пенрозе¹⁷⁹.)

из линий при увеличении взаимодействия увеличивается за счет других, а частота понижается. Следствием этого является сдвиг линии поглощения. Расщепление линии на компоненты, относительная интенсивность которых меняется с увеличением давления, нарушает пропорциональность между шириной и давлением. Может иметь место и уменьшение ширины при увеличении давления, хотя наличие этого эффекта не было показано достаточно строго.

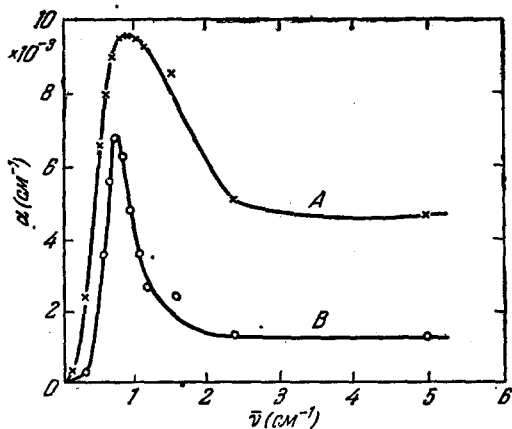


Рис. 26. Зависимость коэффициента аммиака от частоты A: 90 см Hg; B: 30 см Hg. (Согласно Блани и Лоубсеру¹⁷⁹.)

При больших давлениях частота наиболее интенсивной компоненты меняется по закону

$$\nu'_0 = \nu_0 \left[(1 + \lambda^2)^{\frac{1}{2}} - \lambda \right], \quad (149)$$

где $\lambda \sim 2\mu^2 N / h\nu_0 c$, ν_0 — невозмущенное значение инверсионной частоты, μ — постоянный дипольный момент и N — концентрация молекул.

При $\lambda \gg 1$ ν'_0 стремится к нулю. При этом меняется характер поглощения. На смену резонансного поглощения приходит поглощение дебаевского типа.

Соотношение (149) можно сравнить с экспериментом, воспользовавшись данными Бирнбаума и Мариота¹⁸⁵. Можно ожидать, что полностью дейтерированный аммиак ND_3 при повышении давления будет вести себя так же, как NH_3 . Тем не менее, поскольку резонансная частота ν_0 инверсионной линии ND_3 примерно равна 1600 мс/сек¹⁸⁶,

т. е. в 14,8 раз меньше, чем для NH_3 , те же значения λ будут достигаться при давлениях, меньших примерно в 15 раз. Это находится в хорошем согласии с данными Бирнбаума и Мэриота для ND_3 и Блини и Лоубсера¹⁷⁹ для NH_3 . При больших давлениях (около 6 см рт. ст.) резонансная частота ND_3 стремится к нулю быстрее, чем это следует из формулы (149).

В работах^{188, 189} было проведено измерение полуширин 14 линий в 5 мм диапазоне спектра кислорода. (Молекула кислорода не имеет дипольного момента, но имеет магнитный момент, равный двум магнетонам Бора. Поглощение определяется магнитным моментом¹⁸⁷.)

Полученные значения параметра полуширины $\Delta\nu'_{1/2}$ *) заключены в пределах 0,0319 и 0,0516 $\text{см}^{-1}/\text{атм}$. Среднее значение $\Delta\nu'_{1/2}$ (усредненное по всем линиям с учетом их интенсивностей) равно 0,0475 $\text{см}^{-1}/\text{атм}$. С другой стороны, полуширина ротационных линий $\Delta\nu'_{1/2}$ в 2,15 мм диапазоне, согласно Хиллу и Горди¹⁹⁰, равна 0,064 $\text{см}^{-1}/\text{атм}$ при $T = 300^\circ \text{K}$ и 0,09 $\text{см}^{-1}/\text{атм}$ при 195°K .

Различие между приводимыми выше двумя значениями полуширины обусловлено различием температур. В данном случае $\Delta\nu_{1/2}$, в единицах $\text{см}^{-1}/\text{атм}$, меняется, примерно как T^{-1} , тогда как Беринджер и Каствль¹⁹¹ наблюдали зависимость $T^{-\frac{3}{4}} \div T^{-1}$. Согласно формуле (56) в тех случаях, когда $\Delta\nu$ не зависит от T $\Delta\nu_{1/2} \sim T^{-\frac{3}{4}}$, так как $N \sim \frac{P}{T}$. Поскольку, однако, заселенность ротационных уровней меняется с температурой, $\Delta\nu$ зависит от T . По этой причине для ротационных линий температурная зависимость очень сложна. Тем не менее, с исследованием этой зависимости связан один из наиболее важных методов определения законов взаимодействия. Температурная зависимость оптического эффективного сечения типа $T^{-0,2}$ для OCS ¹⁹² и $T^{-0,5}$ для BrCN ¹⁹³ согласно теоретическому исследованию Смита, Лакнера и Волкора⁴³ может быть объяснена, если допустить, что в этих случаях в дополнение к диполь-дипольному взаимодействию первого порядка имеет место еще диполь-квадрупольное взаимодействие, причем для молекулы BrCN $\frac{Q}{e} = 5,7 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. В случае аммиака по данным Блини и Пенрозе^{179, 194} полуширина пропорциональна T^{-1} . При этом в соответствии с (35) коэффициент поглощения в крыле линии $\sim T^{-3}$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными Бирнбаума и Мэриота¹⁹⁵.

В спектре кислорода (магнитное поглощение), так же как и в спектре аммиака (инверсионный спектр), имеются линии, соответствующие переходам между сильно заселенными ротационными K -уровнями. Согласно выражениям (23) и (56) для больших значений K имеет место соотношение³⁷

$$\Delta\nu_{1/2} = 1,33 \cdot 10^{15} Q \left(\frac{1}{K} \pm \frac{3}{8} K^2 \right)^{\frac{1}{2}} \text{ см}^{-1} \quad \text{для} \quad \begin{array}{l} K+1 \rightarrow K \\ K-1 \rightarrow K. \end{array}$$

В случае дисперсионного взаимодействия имеет место зависимость от K того же типа⁶⁴. Поэтому исследование зависимости уширения от K может выявить наличие ротационного резонансного взаимодействия. Последнее наиболее сильно проявляется в уширении линий, соответствующих максимально заселенным ротационным уровням. Это отмечалось ранее при обсуждении уширения линий инфракрасного спектра молекулы

*) $\Delta\nu'_{1/2} = \frac{1}{2} \Delta\nu_{1/2}$.

HCN (рис. 20). Наличие резонансного взаимодействия можно также обнаружить, меняя температуру газа. При новом значении температуры наиболее заселенными окажутся уровни с новыми значениями K . Следовательно, наиболее уширенными также должны оказаться новые линии.

Уширение под действием давления постороннего газа было исследовано в микроволновых спектрах аммиака, воды и кислорода. Блини и Пенрозе¹⁹⁴ и позднее Смит и Говард⁴² и Хилл и Смит¹⁷⁷ измерили эффективные сечения уширения линии $0,796 \text{ см}^{-1}$ ($J, K = 3,3$) инверсионного спектра аммиака для бинарных смесей аммиака с шестнадцатью различными дипольными и бездипольными газами. Результаты приводятся в таблице VI. Наибольшие эффективные сечения соответствуют

Таблица VI
Оптические диаметры столкновений для смеси различных газов

Поглощающая молекула и линия	Возмущающая молекула	μ (Д) Дебай	Молекулярный вес возмущающей молекулы	Оптический диаметр столкновений		Газокинетический диаметр столкновений	Ссылка
				Эксп.	Теор.		
NH ₃ (3,3)	HCN (2,59) ⁴	2,96 (0)	27,0		9,95	—	176
	CICN (—)	2,80 (0)	61,5		11,9		
	CH ₃ Cl (4,56)	1,87 (0,47)	50,5		11,3		
	SO ₂ (3,72)	1,6 (0)	64,1		10,4		
	CH ₂ Cl ₂ (6,48)	1,59 (0)	85,0		10,3		
	NH ₃ (2,26)	1,44 (0,78)	17,0		13,8	14,0	
	CHCl ₃ (8,23)	0,95 (0,57)	119,0		13,7		
	OCS (—)	0,71 (0)	60,1		7,54		
	N ₂ O (3,00)	0,25 (0)	44,0		7,32	4,35	
	CS ₂ (8,74)	0 (0)	76,1	7,7	—7/72	—	
	CO ₂ (2,65)	0 (0)	44,0		7,59	4,51	
	CCl ₄ (10,5)	0 (0)	154,0		7,20		
	O ₂ (1,60)	0 (0)	32,0	4,85	—3,86	3,35	
	N ₂ (1,76)	0 (0)	28,0	0,4	—5,54	3,39	
	H ₂ (0,79)	0 (0)	2,0	3,50	—2,95	2,57	
	Ar (1,63)	0 (0)	39,9	4,6	—3,73	3,42	
	He (0,22)	0 (0)	4,0	2,35	—2,00	2,15	
H ₂ O (J=5 ₋₁ →6 ₋₅) O ₂ (J=8→9)	Air	0 (0)	5,4			3,5	
	H ₂ O (1,5)	1,94	18,0	10,0		10,2	
	NH ₃ (2,26)	1,44 (0,78)	17,0	4,3		4,02	
	N ₂ O (3,00)	0,25 (0)	44,0	4,4		4,15	
	O ₂ (1,60)	0 (0)	32,0	3,5	—5	3,61	
	N ₂ (1,76)	0 (0)	28,0	2,8	—4,5	3,68	
	A (1,63)	0 (0)	39,9	3,6		3,63	
							181 b
							138

μ —статический дипольный момент; $\bar{\mu}$ —среднее значение момента, усредненное с учетом заселенности ротационных уровней.

дипольным газам. Парциальное давление аммиака в этих экспериментах было равно 0,2—3 мм рт. ст. (0,02—0,04 мм рт. ст. в работе Говарда и Смита⁴²), а отношение концентраций постороннего газа и аммиака равнялось примерно 10:1. Непосредственно измерялся коэффициент поглощения α центра линии, который связан с полушириной $\Delta\nu_{1/2}$ соотношением (36a). Эта формула не учитывает эффектов насыщения^{178, 50, 51} (формула 36b)) и столкновений со стенками.

Для $\nu = \nu_0$ в случае относительно резких линий, с которыми обычно приходится иметь дело в микроволновом спектре, выражение (36a) дает

$$\alpha = \frac{8\pi^2 |\mu_{JK}|^2 \nu_0^3 N_{JK}}{3kT \Delta\nu_{1/2}} \text{ см}^{-1}. \quad (150)$$

Здесь $|\mu_{JK}|^2$ — квадрат матричного элемента дипольного момента, соответствующего линии (J, K) ; ν_0 — волновое число в см^{-1} , N_{JK} — концентрация молекул аммиака, находящихся в состоянии (J, K) , $\Delta\nu_{1/2}$ — полуширина в см^{-1} , равная $f_{12}/\pi c$, f — частота столкновений молекулы аммиака в состоянии $(3,3)$ с молекулами постороннего газа, c — скорость света.

$$f_{12} = 2N_2 S_{12} \left(\frac{2RT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где N_2 — концентрация молекул постороннего газа, M_1 и M_2 — молекулярные веса и S_{12} — эффективное сечение, равное $\pi\rho_{12}^2$. Поскольку S_{12} пропорционально f_{12} , которая в свою очередь пропорциональна $\Delta\nu_{1/2}$ (*), S_{12} также является мерой эффективности уширения линии $(3,3)$ столкновениями с молекулами постороннего газа. В тех случаях, когда эффективные диаметры столкновений того же порядка величины, что и приведенные на рис. 23 данные для микроволнового и инфракрасного спектров, находятся в прекрасном согласии. В микроволновом спектре не наблюдается сдвига линий. Это показывает, что при малых давлениях ударная теория является достаточно хорошим приближением (см. таблицу VI).

Беккер и Аутлер¹⁸¹ провели тщательные измерения уширения линии $0,742 \text{ см}^{-1}$ водяного пара для смеси водяного пара и воздуха при температуре 45°C . Ими получены полуширины $\Delta\nu'_{1/2} = 0,087 \pm 0,001 \text{ см}^{-1}$ для нулевой концентрации паров воды и $\Delta\nu'_{1/2} = 0,107 \pm 0,001 \text{ см}^{-1}$ при концентрации воды 50 г/м^3 .

Значения эффективных диаметров столкновений приводятся в таблице VI. Вследствие того, что молекула воды представляет собой асимметричный волчок, эффективное значение дипольного момента, определяющего взаимодействие в интересующих нас ротационных состояниях, значительно меньше, чем у молекулы NH_3 . Поэтому соответственно меньше и полуширины.

В ряде работ¹⁸⁰ была исследована полоса поглощения кислорода в области 2 см^{-1} для смеси кислорода и азота. При давлении в 1 атм полуширина оказалась равной $0,04 \text{ см}^{-1}$, что соответствует эффективному диаметру столкновений $3,8 \text{ \AA}$.

Андерсон, Смит и Горди¹⁸⁸ исследовали эффект давления постороннего газа, измеряя полуширину ротационной линии ($J = 8 \rightarrow 9$) кисло-

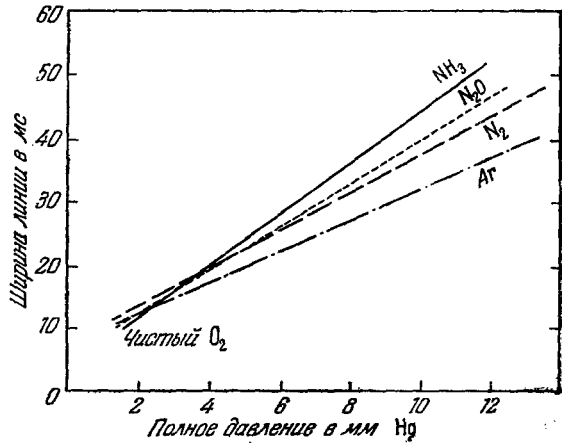


Рис. 27. Уширение линии кислорода различными посторонними газами. $J = 8 \rightarrow 9$. Парциальное давление O_2 $1,5 \text{ мм рт.ст.}$ (Согласно Андерсону, Смиуту и Горди¹⁸⁸.)

*) Соотношение между $\Delta\nu_{1/2}$ и эффективным диаметром столкновений определяется соотношением $\Delta\nu_{1/2} = \sqrt{2} n_1 v_1 \rho_1^2 + n_2 \bar{v}_{12} \rho_{12}^2$, где n_1 — концентрация поглощающих молекул, $\bar{v}_{12} = (v_1^2 + v_2^2)^{1/2}$ — среднеквадратичное значение относительной скорости и ρ_{12} — эффективный диаметр столкновений поглощающих и возмущающих молекул.

рода при различных полных давлениях смеси газов и фиксированном парциальном давлении кислорода. Результаты приводятся на рис. 27. Исследовалось уширение, вызванное различными газами, — NH_3 , N_2O , N_2 и Ar . Молекула NH_3 обладает большим дипольным моментом, N_2O — маленьким дипольным моментом и N_2 — большим квадрупольным моментом. Для атома Ar дипольный и квадрупольный моменты и все остальные мультиполи равны нулю. Поскольку полуширина в случае собственного давления O_2 больше, чем в случае давления азотом, а квадрупольный момент молекулы N_2 больше, чем O_2 (можно ожидать различия в три раза), нерезонансное квадруполь-квадрупольное взаимодействие, по-видимому, мало эффективно.

В общем случае сильных далекодействующих взаимодействий оптические эффективные сечения больше газокинетических. По-видимому, как раз этот случай удовлетворительно описывается теорией, что было использовано для определения констант взаимодействия или квадрупольных моментов^{42, 46} (см. раздел II. А. 2.б. II).

Авторы отмечают постоянное внимание к работе и ценные замечания проф. Г. Маргенау и проф. Р. Г. Еликсона.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. V. Weisskopf, *Physik Z.* 34, 1 (1933) (русский перевод, УФН 13, № 4 (1933)).
2. H. Margenau, W. W. Watson, *Revs. Modern Phys.* 8, 22 (1936).
3. P. Schulz, *Physik, Z.* 39, 412 (1938).
4. P. Budini, *Nuovo cimento* 16, 86 (1939).
5. A. Unsold, *Vjschr. Astron. Ges.* 78, 213 (1943) (русский перевод в сборнике «Современные проблемы астрофизики и физики Солнца», ИЛ, 1951).
6. И. И. Собельман, УФН 54, 551 (1954).
- 6a. S. Robin, J. Robin, *J. Phys. Radium* 17, 143 (1956).
7. H. A. Lorentz, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* 8, 591 (1906).
8. L. G. Henyeu, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 26, 50 (1940).
9. D. G. Kendall, *Z. Astrophys.* 16, 308 (1938).
10. V. Weisskopf, E. W. Wigner, *Z. Physik* 63, 54 (1930); 65, 18 (1931); F. Hoyt, *Phys. Rev.*, 36, 860 (1931); L. Spitzer, Jr., *Phys. Rev.* 55, 361 (1939); *Physik* 7, 133 (1940); E. Arnous, W. Heitler, *Proc. Roy. Soc. (London)* A220, 290 (1953).
11. M. W. P. Strandberg, H. Dreicer, *Phys. Rev.* 94, 1393 (1954).
12. S. S. Penner, R. W. Kavanagh, *J. Opt. Soc. Amer.* 43, 385 (1953); L. Huldt, E. Knall, *Z. Naturforsch* 9a, 663 (1954).
13. F. C. Brooks, *Phys. Rev.* 86, 92 (1952).
14. H. Margenau, *Phys. Rev.* 38, 747 (1931).
15. C. Carlson, G. S. Rushbrooke, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 46, 626 (1950); R. J. Buehler, J. O. Hirschfelder, *Phys. Rev.* 83, 628 (1951); 85, 149 (1952).
16. R. Rompe, P. Schultz, *Z. Physik* 119, 269 (1941); С. Л. Мандельштам, Н. Н. Соколов, *ЖЭТФ* 20, 323 (1950); И. И. Собельман, Л. А. Вайнштейн, *ДАН СССР* 90, 757 (1953); E. F. M. v. d. Held, *Z. Physik* 70, 508 (1931).
- 16a R. G. Breene, Jr. *Revs. Modern Phys.* 29, 96 (1957).
17. Hirschfelder, Curtis and Bird, *Molecular theory of Gases and Liquids* (John Wiley and Sons, Inc. New York 1954), p. 920.
18. G. W. King, J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* 55, 1165 (1939).
19. P. Rosen, *J. Chem. Phys.* 21, 1007 (1953).
20. H. Margenau, *Revs. Modern Phys.* 11, 1 (1939).
21. J. Holtzmark, *Z. Physik* 34, 722 (1925); J. Frenkel, *Z. Physik* 59, 198 (1930); L. Mensing, *Z. Physik* 61, 655 (1930).
22. H. M. Foley, D. M. Dennison, *Phys. Rev.* 61, 386 (1942); H. M. Foley, *Phys. Rev.* 69, 616 (1946).
23. W. Fursow, A. Wlassow, *Physik Z. Sowjetunion* 10, 379 (1936); W. V. Houston, *Phys. Rev.* 54, 884 (1938).
24. L. I. Schiff, «Quantum Mechanics» Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York (1949) (русский перевод Л. Шиффа «Квантовая механика», ИЛ (1957)).

25. В. М. Axilrod, E. Teller, J. Chem. Phys. **11**, 299 (1943); В. М. Axilrod, J. Chem. Phys. **17**, 1349 (1949); **19**, 719 (1951); **19**, 724 (1951).
26. R. A. Buckingham, Proc. Roy. Soc. (London) **A160**, 113 (1937); Proc. Roy. Irish Acad. **45**, 31 (1938).
27. N. S. W. Massey, R. H. S. Burshor, «Electronic and Ionic Impact Phenomena», Clarendon Press, Oxford (1952) (русский перевод, ИИ).
28. M. Takeo, S. Y. Chen, Phys. Rev. **93**, 420 (1954).
29. Michels, de Boer, Bijl, Physica **4**, 981 (1937); A. Sommerfeld, H. Welker, Ann. Physik **1** (5) **32**, 56 (1938); S. R. de Groot, G. A. ten Seldam, Physica **12**, 669 (1946); **18**, 891, 905 and 909 (1952); T. L. Cottrell, Trans. Faraday Soc. **47**, 337 (1951).
30. F. Matossi, Phys. Rev. **76**, 1845 (1948).
31. В. Трумпы, Z. Physik **34**, 715 (1925); **40**, 594 (1927); H. Osche, Polanyi, Vogt, Z. Physik **41**, 587 (1927).
32. W. M. Elsasser, Harvard Meteorol. Stud. № 6 (1942), p. 46; F. Matossi, E. Rauscher, Z. Physik **125**, 418 (1949).
33. R. De L. Kronig, I. Rabi, Phys. Rev., **29**, 262 (1927).
34. H. Margenau, D. J. Warren, Phys. Rev. **51**, 748 (1937).
35. H. Margenau, Phys. Rev. **76**, 1423 (1949).
36. F. London, Z. Physik **63**, 245 (1930).
37. M. Mizushima, Phys. Rev. **83**, 94 (1951); **84**, 363 (1951).
38. F. London, Z. Physik Chem. (B) **11**, 222 (1930).
39. E. U. Condon, G. H. Shortley, «The Theory of Atomic Spectra» (Cambridge University Press, New York (1935)), p. 76 (русский перевод «Теория атомных спектров», ИЛ (1949)).
40. U. Margenau, Phys. Rev. **49**, 596 (1936).
41. P. W. Anderson, Phys. Rev. **80**, 511 (1950).
42. W. V. Smith, R. Noward, Phys. Rev. **79**, 132 (1950).
43. Smith, Lackner, Volkov, J. Chem Phys. **23**, 389 (1955).
44. J. H. Van Vleck, H. Margenau, Phys. Rev. **76**, 1211 (1949).
45. J. H. Van Vleck, V. F. Weisskopf, Revs. Modern Phys. **17**, 227 (1945).
46. J. A. Stratton, «Electromagnetic Theory» Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York (1941), p. 323 (русский перевод «Теория электромагнетизма», Гостехиздат (1948)).
47. F. Bruin, Thesis, Amsterdam (1956).
48. M. Born, Optik Verlag Julius Springer, Berlin (1933). (русский перевод М. Борн, «Оптика», Харьков (1937)).
49. R. D. Cowan, G. H. Dieke, Rev. Mod. Phys. **20**, 418 (1948); U. Edels, J. D. Craggs, Proc. Phys. Soc. (London) **A64** 562 (1951).
50. R. Karplus, J. Schwinge, Phys. Rev. **73**, 1020 (1948).
- 50a. P. I. Richards, H. S. Snyder, Phys. Rev. **73**, 269 (1948).
51. T. A. Pond, W. F. Cannon, Phys. Rev. **72**, 121 (1947); B. Bleaney, R. P. Penrose, Proc. Phys. Soc. (London) **60**, 83 (1948); R. L. Carter, W. V. Smith, Phys. Rev. **73**, 1053 (1948).
52. P. W. Anderson, Phys. Rev. **76**, 647 (1949).
53. H. Margenau, R. Meyerott, Astrophys. J. **121**, 194 (1955).
54. W. Lenz, Z. Physik **80**, 423 (1933).
55. H. Kallman, F. London, Z. Physik Chem. **132**, 207 (1929); H. Kuhn, F. London, Phil. Mag. (7) **18**, 983 (1934); G. Burkhardt, Z. Physik **115**, 592 (1940).
56. C. Reinsberg, Z. Physik **111**, 95 (1938); E. Lindholm, Arkiv Mat. Astron. Fys. **28B**, 1 (1942).
- 56a. D. B. Dettan, Nouvelles Tables d'Integrales Iefinès (P. Engels, Libraire Editeur, Leide 1876).
57. E. Lindholm, Arkiv. Mat. Astron. Fys. **32A**, 17 (1945).
58. T. Holstein, Phys. Rev. **79**, 744 (1950).
59. L. Spitzer, Jr. Phys. Rev. **58**, 348 (1940).
60. H. Fröhlich, Nature **157**, 478 (1946); «Theory of Dielectrics» (Oxford University Press, New York (1949)).
61. F. P. Gross, Phys. Rev. **97**, 395 (1955).
62. P. Debye, Polar Molecules (Chemical Catalog Company New York (1929)).
63. W. Kauzmann, Rws. Modern Phys. **14**, 12 (1942).
64. P. W. Anderson, Диссертация, Харвардский университет, 1949 (не опубликована).
65. D. C. M. Leslie, Phil. Mag. **42**, 37 (1951).
66. S. Bloom, H. Margenau, Phys. Rev. **90**, 791 (1953).
67. E. H. Kennard, Kinetic Theory of Gases (Mc. Graw-Hill Book Company, Inc. New York, 1938).

68. M. Born, P. Jordan, *Elementare Quantenmechanik* (Verlag Julius Springer, Berlin, 1930) p. 327.
69. H. Holtzmark, *Ann. Physik* 58 577 (1919); *Physik Z.* 20, 162 (1919); 25, 73 (1924).
70. L. Spitzer, Jr. *Phys. Rev.* 55, 699 (1939).
71. Kuhn, *Phil. Mag.* 18, 987 (1934); *Phys. Rev.* 52, 133 (1937).
72. H. Margenau, *Phys. Rev.* 40, 387 (1932); 48, 755 (1935).
73. H. Margenau, *Phys. Rev.* 82, 156 (1951).
74. S. Chandrasekhar, *Rev. Modern Phys.* 15, 1 (1943).
75. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 86, 809 (1952).
76. H. Kuhn, *Proc. Roy. Soc. (London)* A158, 212 (1937); 158, 230 (1937).
77. H. A. Ruhmkorff, *Ann. Physik* 31, 21 (1938).
- 77a. R. Minkowski, *Z. Physik* 93, 731 (1935).
78. S. Y. Ch'en, C. S. Chang, *Phys. Rev.* 75, 81 (1949).
79. Ch'en, Bennett, Jefimenko, *J. Opt. Soc. Am.* 45, 182 (1951).
80. H. Margenau, R. M.—1670—AEC, April 3 (1956).
81. S. Y. Ch'en, Thesis, California Institute of Technology (1940).
82. Robin, Robin, Vodar, *Compt. rend.* 232, 1754 (1951).
83. S. Robin, Thesis, Paris (1951); *J. chim. Phys.* 49, 1 (1952).
84. J. Robin, S. Robin, *Compt. rend.* 233, 928 (1951).
85. J. Robin, S. Robin, *Compt. rend.* 233, 1019 (1951).
86. J. Robin, thesis, Paris (1953).
- 86a. J. Robin. *Compt. rend.* 238, 1491 (1954).
866. A. Michel, H. De. Kluyver, *Physica* 22, 919 (1956).
87. Bergeon, Robin, Vodar, *Compt. rend.* 235, 360 (1952); R. Bergeon, *Compt. rend.* 238, 2507 (1954); R. Bergeon, B. Vodar, *Compt. rend.* 240, 172 (1955).
88. L. Jansen, Z. I. Slawsky, *J. Chem. Phys.* 22, 1701 (1954); R. T. McGinnies, L. Jansen, *Phys. Rev.* 101, 1301 (1956).
89. H. Kuhn, *Z. Physik* 72, 462 (1931).
90. A. B. Underhill, *Astrophys. J.* 116, 446 (1953); G. L. Odgers, *Astrophys. J.* 116, 444 (1953).
91. A. Kantrowitz, *Phys. Rev.* 90, 368 (1953).
92. F. N. Edmonds, *Astrophys. J.* 123, 45 (1950).
93. M. Baranger, *Phys. Rev.* 91, 436 (1953).
94. Kivel, Bloom, Margenau, *Phys. Rev.* 98, 495 (1955); H. Margenau, B. Kivel, *Phys. Rev.* 98, 1822 (1955).
95. B. Kivel, *Phys. Rev.* 98, 1055 (1955).
96. H. Margenau, S. Bloom, *Phys. Rev.* 79, 213 (1950).
97. G. N. Plass, D. Warner, *Phys. Rev.* 86, 138 (1952).
98. A. Jablonski, *Acta Phys. Polon.* 6, 371 (1937); 7, 196 (1938); *Physica* 8, 541 (1940); *Phys. Rev.* 68, 78 (1945).
99. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, D. Van Nostrand Company, Inc. New York, 1951 (русский перевод издания 1939 г. «Спектры и строение двухатомных молекул», Г. Герцберт, ИЛ, 1949).
100. P. W. Anderson, J. D. Taiman, Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey (1956).
101. G. N. Watson, «Theory of Bessel Functions», Cambridge University Press, New York, 1944 (русский перевод Г. Ватсон «Теория бесселевых функций ИЛ.); P. M. Morse, H. Feshbach, *Method of Theoretical Physics*, Mc Graw—Hill Book Company Inc, New York, 1953.
102. E. Lindholm, *Naturwissenschaften* 30, 533 (1942).
103. S. N. Che'n, W. J. Parker, *J. Opt. Soc. Amer.* 45, 22 (1955).
104. G. S. Kastha, *Indian J. Phys.* 23, 247 (1949); 27, 67 (1953).
105. R. Rompe, Schulz, *Z. Physik* 108, 654 (1938); 110, 223 (1938); P. Schulz, *Physik Z.* 38, 899 (1938).
106. K. Lang, *Acta Phys. Austriaca* 5, 376 (1951); *Sitzber IIa* 161, 65 (1952).
107. B. Klemm, E. Lindholm, *Arkiv Mat. Astron. Phys.* 328, № 4 p. 10 (1946).
108. H. Margenau, W. W. Watson, *Phys. Rev.* 44, 92 (1933).
109. G. F. Hull, *J. Phys. Rev.* 58, 1051 (1940).
110. S. Y. Ch'en, *Phys. Rev.* 58, 1051 (1940).
111. Fuchtbauer, Joos, Dinkelacker, *Ann. Physik* 71, 204 (1923).
112. E. D. Clayton, S. Y. Ch'en, *Phys. Rev.* 85, 68 (1952).
113. S. Y. Che'n, D. A. Kohler, *Phys. Rev.* 90, 1019 (1953).
114. W. W. Watson, H. Margenau, *Phys. Rev.* 44, 748 (1933).
115. S. Y. Ch'en, C. S. Pao, *Phys. Rev.* 58, 1058 (1940).
116. C. Fuchtbauer, F. Gössler, *Z. Physik* 87, 89 (1934).
117. T. Z. Ny, S. Y. Che'n, *Phys. Rev.* 52, 1158 (1937).

118. Granier-Maeyence, S. Robin, J. Phys. radium 13, 494 (1952).
119. G. F. Hull, J. Phys. Rev. 51, 572 (1937).
120. S. Robin, J. Romand, Compt. rend. 231, 1455 (1950).
121. T. Z. Ny, C. Y. Che'n, Phys. Rev. 51, 567 (1937).
122. T. Z. Ny, S. Y. Che'n, Phys. Rev. 54, 1045 (1938).
123. C. Füchtbauer, W. V. Heesen, Z. Physik 113 (1939).
124. C. Füchtbauer, H. J. Reimers, Z. Physik 97, 1 (1935).
125. E. Fermi, Nuovo cimento 11, 157 (1934).
126. C. Füchtbauer, G. Heilmann, Z. Physik 110, 8 (1938).
- 127a. H. B. Wahlin, Phys. Rev. 37, 260 (1931).
- 127b. Norman, Phys. Rev. 35, 1217 (1930).
- 127c. C. Ramsauer, R. Kollath, Ann. Physik 3, 536 (1929); 4, 91 (1930).
- 127d. R. B. Brode, Proc. Roy. Soc. (London) A109, 397 (1925).
- 127e. R. B. Brode, Phys. Rev. 33, 1069 (1929).
128. C. Reinsberg, Z. Physik 93, 416 (1935); C. Reinsberg, Z. Physik 105, 460 (1937).
129. О. Б. Фирсов, ДАН СССР 61, 357 (1949); ЖЭТФ 21, 627 и 634 (1951).
130. C. Füchtbauer, G. Hansler, Physik Z. 41, 555 (1940).
131. R. W. Ditchburn, J. Harding, Proc. Roy. Soc. (London) A157, 66 (1936).
132. S. Y. Ch'en, Phys. Rev. 73, 1470 (1948).
133. W. Orthman, Ann. Physik 78, 601 (1925).
134. H. Horodnicsy, A. Jablonski, Nature 142, 1122 (1938); 144, 594 (1939).
135. Г. А. Городничус, Изв. АН СССР, сер. физич. 18, 255 (1954).
136. C. Füchtbauer, P. Schulz, Z. Physik 97, 699 (1935).
137. P. Schulz, Z. tech. Phys. 19, 585 (1938).
138. C. Füchtbauer, W. Hofmann, Ann. Physik 43, 96 (1914).
139. P. E. Lloyd, D. S. Hughes, Phys. Rev. 52, 1215 (1937).
- 139a. J. Tomiser, Acta Phys. Austriaca 8, 325 (1954).
- 139b. J. Tomiser, Acta Phys. Austriaca 8, 276 (1954).
140. S. Y. Ch'en, Phys. Rev. 58, 844 (1940); J. Tomiser, Acta Phys. Austriaca 9, 18 (1954).
141. K. Watanabe, Phys. Rev. 59, 151 (1941); J. Tomiser, Acta Phys. Austriaca 8, 198, (1954).
142. C. Gregory, Phys. Rev. 61, 465 (1942).
143. M. Takeo, Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II, 1, 245 (1956).
144. J. C. Madenann, R. Turnbull, Proc. Roy. Soc. (London) A129, 265 (1930); A139, 683 (1933).
145. P. Gerthsen, Z. Physik, 138, 515 (1954).
146. O. Oldenberg, Z. Physik 47, 184 (1928); 55, 1 (1929).
147. H. Kuhn, O. Oldenberg, Phys. Rev. 41, 72 (1932).
148. H. Kreft, R. Rompe, Z. Physik 73, 681 (1932).
149. W. M. Preston, Phys. Rev. 51, 298 (1937).
150. H. R. Moore, Science 66, 543 (1927).
151. T. Z. Ny, S. Y. Ch'en, Nature 138, 1055 (1936); J. Phys. 9, 169 (1938).
152. S. Y. Ch'en, Phys. Rev. 65, 338 (1944).
- 153a. S. Y. Ch'en, O. Jefimenko, J. Chem. Phys. 26, 256 (1957).
- 153b. O. Jefimenko, S. Y. Ch'en, J. Chem. Phys. (будет опубликовано).
154. H. Kuhn, Z. Physik 76, 782 (1932); T. Z. Ny, W. P. Wong, Compt. rend. 202, 1428; 203, 429; 303, 860 (1936); D. K. Bhattacharyya, J. Murari, Indian J. Phys. 19, 20 (1945).
155. L. Jansen, P. Mazur, Physica 21, 193, 208 (1955).
156. J. Robin, B. Vodar, Compt. rend. 242, 2330 (1956).
- 157a. K. Angström, Öfversigt af K. Vetensk. Akad. Förh. 46, 546 (1889); W. W. Watson, J. Phys. Chem. 41, 61 (1937).
- 157b. A. v. Beer, Pogg, Ann. 86, 78 (1852).
158. Eva v. Bahr, Ann. Physik 33, 585 (1910).
159. C. Füchtbauer, Physik Z. 12, 722 (1911).
160. P. C. Cross, F. Daniels, J. Chem. Phys. 2, 6 (1934).
161. N. D. Coggeshall, E. L. Saier, J. Chem. Phys. 15, 65 (1947).
162. R. Landenburg, F. Reiche, Ann. Physik 42, 181 (1913).
163. D. M. Dennison, Phys. Rev. 40, 81 (1932).
164. Nielsen, Thornton, Dale, Rev. Mod. Phys. 16, 307 (1944).
165. W. M. Elsasser, Phys. Rev. 54, 126 (1938).
166. Matossi, Mayer, Raucher, Phys. Rev. 76, 760 (1949).
167. G. Herzberg, J. W. T. Spinks, Proc. Roy. Soc. (London) A147, 434 (1934); S. D. Cornell, Phys. Rev. 51, 739 (1937); E. Lindholm, Z. Physik 109, 223 (1938); 113, 596 (1939).

168. G. Kortüm, H. Verleger, Proc. Phys. Soc. (London) 63, 462 (1950).
 169. Coulon, Oksengorn, Robin, Compt. rend. 236, 1481 (1953).
 170. Coulon, Galatry, Oksengorn, Robin, Vodar, J. Phys. radium 15, 58 (1954).
 171. Crawford, Welsch, Locke, Phys. Rev. 75, 1607 (1949); M. Mizushima, Phys. Rev. 76, 1268 (1949); 77, 149 (1950).
 172. Kiyama, Minomura, Ozawa, Proc. Japan Acad. 30, 758 (1954).
 173. N. Verleger, Physik. Z. 38, 83 (1937).
 174. A. M. Thorndike, J. Chem. Phys. 16, 211 (1948); S. S. Penner, D. Weber, J. Chem. Phys. 19, 1351 (1951).
 175. L. A. Matheson, Phys. Rev. 40, 813 (1932).
 176. W. Benesch, T. Elder, Phys. Rev. 91 308 (1953).
 177. R. M. Hill, W. V. Smith, Phys. Rev. 82, 451 (1951).
 178. Gordy, Smith, Trambarulo, Microwave Spectroscopy (John Wiley and Sons, Inc. New York, 1953), p. 185 (русский перевод М. Горди, В. Смит, Р. Трамбаруло «Радиоспектроскопия», ГИТТЛ, Москва, 1955); C. H. Townes, A. L. Schawlow, Microwave Spectroscopy (Mc Graw-Hill Book Company, Inc. New York, 1955).
 179. C. H. Townes, Phys. Rev. 70, 665 (1946); B. Bleaney, R. P. Penrose, Proc. Phys. Soc. (London) 59, 418 (1947); Proc. Roy. Soc. (London) A189, 358 (1947); B. Bleaney, J. H. N. Loubser, Nature 161, 522 (1948); Proc. Phys. Soc. (London) A63, 483 (1950); D. F. Smith, Phys. Rev. 74, 506 (1948); I. R. Weingarten, thesis, Columbia University (1948).
 180. Anderson, Smith, Gordy, Phys. Rev. 82, 264 (1951); R. Beringer, Phys. Rev. 70, 53 (1946); J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 71, 413 (1947); Strandberg, Meng. Ingersoll, Phys. Rev. 75, 1524, (1949); H. R. L. Lamont, Phys. Rev. 74, 353 (1948); J. O. Artman, J. P. Gordon, Phys. Rev. 87, 277 (1952).
 181a. G. E. Becker, S. H. Autler, Phys. Rev. 70 300 (1946).
 181b. C. H. Townes, F. R. Merritt, Phys. Rev. 70, 558 (1946).
 182. Gillam, Edwards, Gordy, Phys. Rev. 75, 1014 (1949).
 183. Townes, Merritt, Wright, Phys. Rev. 73, 1334 (1948).
 183a. Townes, Holden, Merritt, Phys. Rev. 74, 1113 (1948); C. M. Johnson, D. M. Slager, Phys. Rev. 87, 677 (1952).
 183b. Smith, Gordy, Simmons, Smith, Phys. Rev. 75, 260 (1949).
 183c. R. B. Lawrence, M. W. P. Strandberg, Phys. Rev. 83, 363 (1951).
 184. P. W. Anderson, Phys. Rev. 75, 1450 (1949); H. Margenau, Phys. Rev. 76, 121 (1949).
 185. G. Birnbaum, A. A. Maryott, Phys. Rev. 89, 895 (1953); 92, 270 (1953).
 186. Nuckolls, Rueger, Lyons, Phys. Rev. 89, 1101 (1953).
 187. R. Schlapp, Phys. Rev. 51, 342 (1937).
 188. Anderson, Smith, Gordy, Phys. Rev. 87, 561 (1952).
 189. B. V. Gokhale, M. W. P. Strandberg, Phys. Rev. 84, 844 (1951).
 190. R. M. Hill, W. Gordy (не опубликовано).
 191. R. Beringer, T. G. Castle, J. Phys. Rev. 81, 82 (1951).
 192. Feeney, Lackner, Moser, Smith, J. Chem. Phys. 22, 79 (1954).
 193. Trambarulo, Lackner, Moser, Feeny, Phys. Rev. 95, 622 (A) (1954).
 194. B. Bleaney, R. P. Penrose, Proc. Phys. Soc. (London) 60, 540 (1948).
 195. G. Birnbaum, A. A. Maryott, J. Chem. Phys. 21, 1774 (1953).
 196. Landolt Börnstein (Springer—Verlag 1951) I Band, 3 Teil, p. 511.
 197. D. Sampson, H. Margenau, Phys. Rev. 103, 879 (1956).